This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06911340 9

Kurzes Lehrbuch

der

Anorganischen Chemie.

Ein Repetitorium

für

Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten

von

F. W. SCHMIDT

DR. PHIL. UND PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BERN.

MÜNCHEN und LEIPZIG.

Dr. E. Wolff, Wissenschaftlicher Verlag.

1895.

Schmidt

PNB

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
914361
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Vorwort.

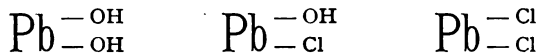
IN den Jahren 1886 bis 1893 war Verfasser Assistent an der analytischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München. Während dieser Zeit hielt er ein stets von guten Unterrichtserfolgen begleitetes Repetitorium der Chemie ab. Es dürften diese Unterrichtserfolge hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass alle Thatsachen in möglichst einfacher und klarer Form vorgetragen wurden. Ganz wesentlich unterstützt ward ein solches Bestreben dadurch, dass für die anorganische Chemie nicht allein das *periodische System der Elemente* als systematische Grundlage diente, sondern auch bei den chemischen Umsetzungen anorganischer Körper die bis dahin nur vereinzelt zur Anwendung kommenden *Constitutionsformeln* in consequenter Weise durchgeführt wurden. Ausserdem fanden, was sich für Behandlung anorganischer Themata als Bedürfniss herausstellte, auch sog. *auseinandergezogene,* sowie *schematische Formeln* Verwendung. Trägt doch z. B. die Formel $CrO_3 \cdot K_2O \cdot CrO_3$ für Kaliumdichromat, cf. pag. 293, Anm. 5, welche Formel ausdrückt: *das Kaliumdichromat ist die chemische Verbindung von* $2\,CrO_3$ *mit* $1\,K_2O$, allen Reactionen dieser Substanz in klarer Weise Rechnung, viel mehr als dies durch seine Constitutionsformel, $KO-CrO_2-O-CrO_2-OK$, der Fall

ist. Beide Arten von Formeln bieten aber beim Unterricht eine werthvolle Ergänzung dar, erstere als Erklärung der thatsächlichen Umsetzungen, letztere zur Erläuterung der Theorie — das Kaliumdichromat ist eigentlich ein Pyrochromat; cf. pag. 293, Anm. 4.

Was nun die »Einleitung« anbetrifft, so wurde vor Allem das für die Entwickelung des *periodischen Systems der Elemente* so ungemein wichtige Verhältniss zwischen Aequivalentgewicht, Atomgewicht und Valenz auf einfache Weise darzulegen versucht. Als Resultat ergibt sich: *Die Valenz ist nicht allein ein Ausdruck für die möglichen Verbindungsformen eines Elementes, sondern auch ein reeller Zahlenwerth, nämlich der Quotient* $\frac{Atomgewicht}{Aequivalentgewicht}$; cf. pag. 18: Da das Atomgewicht eines Elementes bestimmt wird durch physikalische Methoden, andererseits aber das Aequivalentgewicht gefunden wird durch die quantitative chemische Analyse, so ist die Valenz eines Elementes direct ableitbar aus diesen beiden experimentell zu findenden Zahlenwerthen. Da ferner die Bestimmung des Aequivalentgewichtes sich stützt auf das Gesetz der constanten und multiplen Proportionen, folgt ohne Weiteres der für die Betrachtungsweise des periodischen Systems ebenfalls so wichtige *Wechsel der Valenz;* cf. pag. 14, Anm. 3 und pag. 15, Anm. 1.

Naturgemäss konnten so in der Einleitung die Lehren der theoretischen Chemie nur kurz berührt werden. Ein Gleiches geschah weiterhin an passenden Stellen in den Anmerkungen des Haupttextes; es wurde hierbei vorausgesetzt, dass für ein eingehenderes Studium der theoretischen Chemie Specialwerke zur Benützung gelangen, wofür das in vorliegendem »Kurzen Lehrbuch« Aufgeführte als Fingerzeig dienen möge.

Wie schon aus der Einleitung zu ersehen ist, bemühte ich mich durch Anwendung verschiedener Druckschrift die Uebersichtlichkeit des Textes zu erhöhen. Im Grossen und Ganzen wurde das allgemeiner Wichtige in dem grossgedruckten Haupttext zusammengefasst. Es mussten jedoch aus äusseren Gründen von dieser Anordnung auch Ausnahmen gemacht werden, auf welche aber durch Citate jeweils hingewiesen wurde. So findet sich z. B. die theoretische Ableitung der Salze aus den Säuren, pag. 73 Anm. 1, öfters im Haupttext citirt. Uebrigens wäre jener gebräuchlichen Auffassung mit der gleichen Berechtigung die theoretische Ableitung der Salze aus den Basen an die Seite zu stellen, um so mehr als dieselbe zu einer einfachen Entwickelung der *basischen Salze,* cf. pag. 180 Anm. 2, führt:



Demnach sind die Salze *Basen, deren Hydroxyle ganz oder theilweise durch Säurereste vertreten wurden;* um Weitläufigkeiten zu umgehen, wurde letztere Definition im Buche nicht verwerthet. —

Möge nun das »Kurze Lehrbuch« den gleichen Zweck erfüllen, wie dies mit dem Unterrichte der Repetitorien stets der Fall war. Gewährt es doch freudige Genugthuung, auch dem Verständniss des wenig Erfahrenen die Thatsachen unserer Wissenschaft möglichst nahe gerückt zu haben. Zugleich empfehle ich das Werkchen einem gütigen Wohlwollen der Herren Fachgenossen.

Bern, im April 1895.

F. W. Schmidt.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

pag.

Definition 1
Atomistische Hypothese 2
Chemische Verbindung, Affinität, Elemente 3
Tafel der Elemente 4
Lavoisier's Fundamentalversuch; Gesetze von Gay-Lussac und Boyle 7
Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie 8
Gesetz der constanten Proportionen 9
Gesetz der multiplen Proportionen 10
Aequivalentgewichte 11
Faraday's elektrolytisches Gesetz, Avogadro's Lehrsatz 12
Atomgewichte und deren Bestimmung 14
Beziehung zwischen Aequivalentgewicht, Atomgewicht u. Valenz 18
Periodisches System der Elemente 19
Consequenzen des Systems in Bezug auf die atomistische Hypothese 35
Eintheilung der Chemie 36

Anorganische Chemie.

I. Gruppe des Systems 37
Wasserstoff 38
Lithium 65
Kalium 68
Rubidium und Cäsium 87
Natrium 88
Kupfer 100
Silber 112
Gold 119
II. Gruppe des Systems 123
Beryllium 124
Calcium 126
Strontium 138
Baryum 139
Magnesium 144

pag.

Zink 150
Cadmium 155
Quecksilber 156
III. Gruppe des Systems 168
Metalle der seltenen Erden 169
Gallium, Indium, Thallium 170
Bor 172
Aluminium 177
IV. Gruppe des Systems 185
Titan 186
Zircon und Thorium, Kohlenstoff 187
Silicium 204
Germanium 213
Zinn 214
Blei 222
V. Gruppe des Systems 228
Vanadin 229
Niob und Tantal, Stickstoff 230
Phosphor 250
Arsen 258
Antimon 264
Wismuth 268
VI. Gruppe des Systems 270
Selen und Tellur 271
Molybdän, Wolfram 272
Uran 273
Sauerstoff 274
Schwefel 278
Chrom 292
VII. Gruppe des Systems, Fluor 298
Chlor 300
Brom 308
Jod 310
Mangan 314
VIII. Gruppe des Systems, Ruthenium, Osmium 320
Rhodium, Iridium, Palladium 321
Eisen 322
Nickel und Kobalt 335
Platin 339

Einleitung.

Motto: »Simplex veri sigillum«.

DIE Chemie gehört zu den Naturwissenschaften,[1]) welche sich mit der Erforschung der Materie beschäftigen; ihr Endziel ist die Ergründung des wahren Wesens der materiellen Welt und des inneren Zusammenhangs aller Erscheinungen.

Während nun die Physik hauptsächlich die äusserlichen Umwandlungen der Materie in den Kreis ihrer Untersuchungen zieht, also Erscheinungen forschend weiter verfolgt, bei denen der Zustand, nicht aber die Zusammensetzung irgend einer Substanz sich ändert,[2]) bildet es vornehmlich die Aufgabe der Chemie, die innerlichen Umwandlungen der Materie, welche stets von einem Wechsel der Zusammensetzung begleitet sind, nach allen Richtungen hin aufzuklären.[3])

---

[1]) Häufig werden die Naturwissenschaften eingetheilt in descriptive, wie Anatomie, Botanik, Mineralogie, Zoologie u. s. f., und speculative, Physik und Chemie. Eine scharfe Grenze lässt sich wohl aber kaum ziehen, da auch die Chemie einer Beschreibung der Eigenschaften von Substanzen nicht entrathen kann, andererseits eine jede beschreibende Naturwissenschaft zugleich speculativ ist, wenn ihre Lehre philosophisch behandelt wird: vergleichende Anatomie, Darwin's Descendenztheorie u. s. w.

[2]) Wenn Eis in Wasser resp. in Dampf übergeht, so ändert sich wohl der Aggregatzustand (die physikalische Eigenschaft), nicht aber die chemische Zusammensetzung des Körpers H_2O. Ebenso wenig unterliegt die chemische Substanz eines Eisenstabes einer Veränderung, wenn man denselben magnetisch macht, obwohl zu den Eigenschaften des Eisens noch eine neue, die des Magnetismus, hinzugefügt wurde.

[3]) Bleibt Eisen in feuchter Luft liegen, so überzieht es sich mit braunem Rost, welcher gar keine Aehnlichkeit mehr mit dem metallischen Eisen hat, da der Rost durch chemische Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoff der Luft entstanden ist. — Ferner: Vermischt man z. B. die Lösungen von Chlornatrium (Kochsalz) und salpetersaurem Silber, so entsteht ein Niederschlag des lichtempfindlichen, weissen und käsigen Chlorsilbers; die überstehende Flüssigkeit enthält jetzt salpetersaures Natrium (Chilisalpeter) aufgelöst. Diesen Vorgang nennt man »Doppelte Umsetzung«.

Diese innerlichen Umwandlungen der Materie vollziehen sich im Complexe des Moleküls einer Substanz und beruhen auf Ortsveränderungen der kleinsten, nicht weiter spaltbaren Theilchen, der Atome, *in welche man sich jedes materielle Gebilde zerlegt denkt.*[1]) Bei einer solchen ideellen Theilung der Materie stösst man aber auf Atome, die sich durch ihre Eigenschaften, namentlich auch durch ihr relatives Gewicht streng unterscheiden, so dass man gezwungen ist, verschiedene Arten von Materie anzunehmen. Die verschiedenen Arten von Materie werden chemische Elemente genannt, und da man von der Voraussetzung ausgeht, *dass die Atome in freiem Zustande nicht existiren, müssen die für sich existenzfähigen Moleküle mindestens aus zwei Atomen zusammengesetzt sein.*[2]) Besteht nun das Molekül aus zwei Atomen gleicher Art von Materie, d. h. aus zwei identischen Elementaratomen, so repräsentirt dasselbe ein in freiem Zustande existenzfähiges kleinstes Massentheilchen eines Elementes, *das Molekül eines Elementes*, z. B. H—H (Hydrogen, Wasserstoff) und Cl—Cl (Chlor);[3]) für den

---

[1]) Die Annahme, dass alle Körper aus kleinsten, weder mechanisch, noch chemisch weiter zerlegbaren Theilchen, den Atomen (von ἄτομος, untheilbar) bestehen, wird die atomistische Hypothese genannt.

[2]) Die im Gegensatz zu den Atomen allein in freiem Zustande existirenden Moleküle haben als kleinste Massentheilchen ihren Namen von »molecula«, die kleine Masse. Im Allgemeinen bestehen die Moleküle der Elemente aus zwei Atomen, zu welchem Schlusse man auch durch das Gesetz von Avogadro gelangt; vgl. darüber pag. 13. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden Quecksilber, Cadmium, Zink, Natrium, bei welchen das Molekül gleich dem Atom ist, sowie Phosphor und Arsen, deren Moleküle je vier Atome enthalten. Bei letzteren ist diese Thatsache durch Bestimmung der Dampfdichte (siehe pag. 16) des in Gasform übergeführten Phosphors oder Arsens leicht nachweisbar, während u. A. beim Quecksilber die Eigenschaft, dass 1 Mol. = 1 At. ist, gelegentlich der Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampf aufgefunden wurde. — Die Moleküle der Verbindungen setzen sich aus zwei oder mehreren Atomen zusammen.

[3]) Man bezeichnet die Elemente stets durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, so zwar, dass das Zeichen des Elementes stets für ein Atom gilt. H ist also ein Atom Wasserstoff, H_2 bedeutet zwei Atome, H_3 drei Atome u. s. f.

Fall jedoch, dass das Molekül aus zwei verschiedenen Elementaratomen sich zusammensetzt, haben wir das einfachste Beispiel einer *chemischen Verbindung:* H—Cl, (Chlorwasserstoff, Salzsäure). Letzterer Vorgang lässt sich durch die Gleichung

$$\begin{matrix} H—H \\ Cl—Cl \end{matrix} = 2\ H—Cl$$ [1])

wiedergeben, und man sagt, das Chlor habe eine grosse Verwandtschaft, *Affinität,* [2]) zu Wasserstoff, wodurch es im Stande ist, die Bindung zwischen den zwei Wasserstoffatomen zu sprengen und die neue Verbindung H—Cl zu bilden.

Wasserstoff aber und Chlor werden zu den Elementen gerechnet, weil sie einheitliche, nicht weiter zerlegbare Substanzen sind. Die Chemie betrachtet demnach als Elemente oder Grundstoffe *solche homogene Körper, welche vermittelst der bis jetzt bekannten Trennungsmethoden sich nicht weiter in einzelne Bestandtheile zerlegen lassen.* [3]) Derartige Grundstoffe kennt man gegenwärtig ca. 71,

---

[1]) Diese Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt nicht im zerstreuten Lichte, wohl aber im directen Sonnenlicht oder durch Magnesiumlicht; die Vereinigung vollzieht sich unter Explosion: Chlorknallgas. Wie hier, so ist in den meisten Fällen irgend ein Anstoss — Erwärmen, Belichten, Zusammenbringen der Substanzen in Form von Lösungen: corpora non agunt, nisi fluida — nothwendig, damit die Affinität zur Wirkung kommt und so die Bildung neuer Körper herbeiführt.

[2]) Ueber das Wesen der Affinität ist wenig bekannt; auch ist die Bezeichnung »Verwandtschaft, Affinität« nicht gerade glücklich gewählt, da meist chemisch recht unähnliche Körper sich am leichtesten mit einander verbinden. Des Oefteren definirte man die Affinität als die Kraft chemischer Anziehung, welche, im Gegensatz zu anderen anziehenden Kräften, nur auf ganz geringe Entfernungen hin, gewissermassen bei Berührung der Moleküle, ihre Wirkung auszuüben vermag.

[3]) Indem die atomistische Hypothese die Atome auffasst als kleinste, weder mechanisch, noch chemisch weiter zerlegbare Theilchen der Materie, so schliesst der chemische Begriff »Atom« den eines »Elementes« mit ein. Die Atome der verschiedenen Elemente unterscheiden sich durch die Grösse ihres relativen Gewichtes d. i. des Atom-Gewichtes — vgl. die Tabelle auf pag. 4 —, während alle Atome ein und desselben Elementes einander gleich sind und das gleiche Gewicht haben.

von welchen folgende nebst ihren Zeichen (Symbolen) und Atom-Gewichten[1]) aufgeführt werden mögen:[2])

Name	Symbol	Atom-Gewicht	Name	Symbol	Atom-Gewicht
Aluminium	Al	27.0	Osmium	Os	190.5
Antimon (Stibium)	Sb	120.0	Palladium	Pd	105.6
Arsen	As	74.8	Phosphor	P	31.0
Baryum	Ba	136.7	Platin	Pt	194.5
Beryllium	Be	9.1	Quecksilber (Hydrargyrum) . . .	Hg	199.7
Blei (Plumbum) .	Pb	206.4	Rhodium	Rh	104.1
Bor	B	11.0	Rubidium	Rb	85.2
Brom	Br	79.8	Ruthenium	Ru	103.5
Cadmium	Cd	111.8	Sauerstoff (Oxygenium)	O	16.0
Caesium	Cs	132.5	Scandium	Sc	44.0
Calcium	Ca	39.9	Schwefel (Sultur)	S	32.0
Cerium	Ce	141.1	Selen	Se	78.9
Chlor	Cl	35.4	Silber (Argentum)	Ag	107.7
Chrom	Cr	52.2	Silicium	Si	28.0
Didym	Di	146.0	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14.0
Eisen (Ferrum) . .	Fe	55.9	Strontium	Sr	87.3
Erbium	Er	169.0	Tantal	Ta	182.3
Fluor	Fl	19.0	Tellur	Te	124.7
Gallium	Ga	69.8	Thallium	Tl	203.6
Germanium	Ge	72.3	Thorium	Th	232.5
Gold (Aurum) . .	Au	196.7	Titan	Ti	48.0
Indium	In	113.5	Uran	Ur	239.0
Jod	J	126.5	Vanadin	Vd	51.1
Iridium	Ir	192.6	Wasserstoff(Hydrogenium)	H	1.0
Kalium	K	39.0	Wismuth (Bismuthum)	Bi	207.5
Kobalt (Cobaltum)	Co	58.7	Wolfram	Wo	183.5
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12.0	Ytterbium	Yb	172.7
Kupfer (Cuprum)	Cu	63.1	Yttrium	Y	89.5
Lanthan	La	138.5	Zink	Zn	65.2
Lithium	Li	7.0	Zinn (Stannum) .	Sn	117.9
Magnesium	Mg	24.3	Zirconium	Zr	90.5
Mangan	Mn	54.9			
Molybdän	Mo	95.6			
Natrium	Na	23.0			
Nickel	Ni	58.5			
Niob	Nb	94.0			

[1]) Vgl. weiter unten, pag. 12 ff. Die Atomgewichte in obiger Tabelle beziehen sich auf die Relation, H : O = 1 : 16. Die Atom-Gewichte sind also die relativen Gewichte der Atome.

[2]) Von den in der Tabelle aufgeführten Elementen sind etwa 63 mit voller Sicherheit als elementare Körper aufzufassen. Denn von den

Aus diesen Grundstoffen, resp. deren Verbindungen[1]) besteht die uns umgebende Welt,[2]) und zwar finden sich die gleichen Elemente nicht allein auf unserem Planeten und in dessen Atmosphäre, sondern es konnte auch die astronomische Chemie vermittelst des Spectroskopes die

Metallen der seltenen Erden bestehen Di und Er ohne Zweifel aus mehreren Componenten; auch Ce erscheint nicht mit Bestimmtheit als Element charakterisirt; diese Substanzen wurden nur deshalb erwähnt, weil mit ihren Eigenschaften zugleich diejenigen ihrer Componenten zum Ausdruck kommen, indem sich dieselben analytisch nur wenig von einander unterscheiden; gerade in der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens liegt die Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der einzelnen Glieder dieser interessanten Körperklasse. Ferner erscheint es nach neueren Untersuchungen Brauner's zweifelhaft, ob das Tellur eine einheitliche Substanz ist.

[1]) Nur wenige der Elemente kommen in freiem Zustande vor, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, die Platinmetalle u. s. f. Die Mannigfaltigkeit in der uns umgebenden materiellen Welt beruht einerseits darauf, dass die Elemente unter sich zu einer fast unbegrenzten Zahl neuer Verbindungen sich vereinigen, andererseits aber gewisse organische Gebilde eine bestimmte organisirte Structur erreichen können, deren einfachste Form die Zelle ist, aus welcher sich die höheren Lebewesen, Pflanzen, Thier, Mensch entwickeln.

[2]) Die Vertheilung der Elemente auf der Erde ist sehr unregelmässig. Nach Schätzungen von F. W. Clarke besteht der unserer Untersuchung zugängliche Theil der Erde zu 99 Procent aus den neun Elementen, O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, während alle übrigen zusammen nur ein einziges Procent ausmachen. Sauerstoff z. B. ist allgemein verbreitet; er findet sich in der Atmosphäre in freiem Zustande, gebunden im Wasser und den Gesteinsarten, so dass sein Gewicht fast der Hälfte des Gewichtes unseres Planeten gleichkommt. Andere Elemente dagegen, wie Lithium, Rubidium, Cäsium und die seltenen Erden treten immer nur in geringen Mengen auf, wobei sich noch das Vorkommen auf bestimmte Orte beschränkt. Vier der Elemente (O, N, H, C) werden in der atmosphärischen Luft, etwa dreissig in den Oceanen, gegen fünfzehn in der Menschen- und Thierwelt und etwa achtzehn in der Pflanzenwelt angetroffen, während die übrigen in der festen Erdrinde sehr unregelmässig zerstreut sich vorfinden. Da letztere ungefähr fünf Meilen Durchmesser besitzt, der Erdradius aber 860 Meilen beträgt, so liegt der Gedanke nahe, dass in dem feuerflüssigen Kerne der Erde noch unbekannte Elemente vorhanden sind, welche wegen ihrer Schwerflüchtigkeit, sowie ihres hohen specifischen Gewichtes halber bis jetzt nicht zur Oberfläche gelangen und deshalb noch nicht aufgefunden werden konnten. An Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Betrachtung dadurch, dass das specifische Gewicht der Erde 6, das der Erdrinde aber nur 3.5 ist; ausserdem lässt das von Mendelejeff und Loth. Meyer aufgestellte periodische System der Elemente eine ganze Reihe unbekannter Grundstoffe voraussehen; Vgl. pag. 19 ff.

Existenz irdischer Elemente in der Sonne,[1]) den Fixsternen,[2]) ja sogar in den geheimnissvollen Nebelflecken[3]) nachweisen.[4])

Kein Grundstoff lässt sich in einen andern verwandeln; ein jeder behält stets die ihm ein für allemal innewohnenden Eigenschaften, welche allerdings beim Eingehen in Verbindung mit anderen Elementen anscheinend verschwinden, aber nach der Isolirung aus den neuen Körpern wieder unverändert zum Vorschein kommen. Erhitzt man z. B. das silberweisse, metallische Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, an der Luft auf ca. 350°,[5]) so nimmt dasselbe den gasförmigen, farblosen Sauerstoff aus der Luft[6]) auf, und es entsteht ein gelbrother, erdartiger, fester Körper, das Qecksilberoxyd,[7]) indem zugleich die Eigenschaften des flüssigen Quecksilbers, sowie die des gasförmigen Sauerstoffs verschwunden sind. Wird nun das entstandene Quecksilberoxyd über 360°, dem Siedepunkte des Quecksilbers, erhitzt, dann zerfällt es gegen 400° mit grosser Leichtigkeit in Qecksilber und Sauerstoff, welche wieder die vorher angegebenen Eigenschaften zeigen.[8])

---

[1]) In der Sonne konnten bis jetzt folgende Elemente nachgewiesen werden: H, K, Na, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ur, Ti, Vd, Ce, Cu, Pb, Pd.

[2]) Im Spectrum des Aldebaran wurden aufgefunden: H, Na, Ca, Mg, Fe, Bi, Te, Sb und Hg, während in anderen Fixsternen wieder andere Elemente vorkommen.

[3]) Die aus glühenden Gasen bestehenden Nebelflecken enthalten N und H.

[4]) Das Gleiche beweisen die Meteorsteine, welche hin und wieder aus dem Weltenraum auf die Erde herabfallen; ihre Hauptmasse besteht aus Silicaten: Steinmeteorite, oder aus Eisen mit mehr oder weniger Nickel: Eisenmeteorite.

[5]) Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die 100-theilige Scala des Celsius-Thermometers.

[6]) Die Luft besteht aus einem Gemische von 79 Volum-Proc. Stickstoff und 21 Volum-Proc. Sauerstoff; ausserdem enthält dieselbe stets mehr oder weniger Wasserdampf und 0.04 Proc. Kohlensäure.

[7]) Unter Oxyden versteht man die Verbindungen der übrigen Elemente mit Sauerstoff.

[8]) Lavoisier's Versuch, der im Jahre 1774 zur Entdeckung des Sauerstoffes führte, welchen Priestley schon einige Zeit vorher in Händen gehabt hatte.

Eine besondere Bedeutung erlangt dieser einfache Versuch, wenn man den Verlauf desselben, wie es Lavoisier that, an der Hand der Waage controllirt, d. h. also die quantitativen Verhältnisse der Reaction berücksichtigt.[1]) Man kommt dadurch zu dem Resultat, dass 1. gleiche Gewichtsmengen Quecksilber unter allen Umständen die gleiche Quantität Sauerstoff aufnehmen: *es vereinigen sich stets mit 100 Theilen Quecksilber 8 Theile Sauerstoff*, — 2. dass bei der Zersetzung des entstandenen Quecksilberoxydes immer genau dieselbe Gewichtsmenge Quecksilber, die vorher in das Oxyd übergeführt wurde, wieder erhalten wird, ebenso, wie das Volumen[2]) des

[1]) Darin liegt das grosse Verdienst Lavoisier's, dass er die Waage der chemischen Forschung dienstbar machte und so die Untersuchung auch der quantitativen Verhältnisse neben den qualitativen veranlasste; vor Lavoisier hatte man nur letztere berücksichtigt und war desshalb zu Trugschlüssen gelangt: Phlogiston-Theorie.

[2]) Für gewöhnlich werden die Gase nicht gewogen, sondern, der Einfachheit halber, ihr Volumen gemessen und daraus das Gewicht berechnet. Da aber das Volumen der Gase abhängig ist von Temperatur und Druck, so ist Folgendes zu berücksichtigen: Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur dehnt sich ein Gas aus oder zieht sich zusammen, vorausgesetzt, dass der Druck der gleiche bleibt. Diese Ausdehnung (Zusammenziehung) ist nach dem Gesetz von **Gay-Lussac** bei allen Gasen gleich gross und beträgt für $1^0 = 0.003665$. Ausserdem sind die Volumina der Gase nach dem Gesetz von **Mariotte-Boyle** umgekehrt proportional dem Druck, der auf ihnen lastet; also je grösser der Druck, um so kleiner das Volumen, und umgekehrt. Man reducirt daher jedes Gas-Volumen auf die Temperatur von 0^0 und den normalen Barometerstand von 760 mm. Nach obigem folgt:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760\ (1 + \alpha\, t)}$$

wo V_0 das reducirte Volumen, V das abgelesene Volumen, b der beobachtete Barometerstand in mm, t die Temperatur beim Versuch und $\alpha = 0.003665$, der Ausdehnungscoëfficient für Gase ist. Wird das Gas über Wasser aufgefangen, was meistens der Fall, so muss noch die Tension des Wasserdampfes in Abrechnung gebracht werden, weil entsprechend der Versuchs-Temperatur t^0 Wasserdampf sich verflüchtigt und das zu messende Gas-Volumen sättigt, wodurch letzteres eine Vergrösserung erfährt. Bedeutet h die Tension des Wasserdampfes bei t^0, so hat man

$$V_0 = \frac{V\ (b - h)}{760\ (1 + \alpha\, t)}$$

als Ausdruck für das reducirte Volumen V_0.

bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffs dem ursprünglichen Volumen des verbrauchten Sauerstoffes entspricht: *die entstandenen 108 Gewichtstheile Quecksilberoxyd zerfallen bei ihrer Zersetzung wieder in 100 Theile Quecksilber + 8 Theile Sauerstoff.* Daraus folgt zunächst das wichtige Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie, welches die Grundlage der modernen Naturwissenschaften bildet;[1]) *die Materie ist unerschaffbar, aber auch unzerstörbar; bei allen sich vollziehenden Verbindungen oder Zersetzungen ist die Summe der Quantitäten der beiderseitig an der Reaction theilnehmenden Körper stets einander gleich.*[2]) Ferner lässt sich aus den Ergebnissen

---

[1]) Diese Gesetzmässigkeit wird auch das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes genannt; durch scharfsinnige Auslegung von Vorgängen des täglichen Lebens waren bereits griechische Natur-Philosophen, vgl. die Schriften von Lukrez, zu dessen Erkenntniss gelangt. — Im engen Zusammenhang mit dem Gesetz von der Erhaltung des Stoffes steht das Gesetz von der Erhaltung der Energie, welches 1842 von dem Heilbronner Arzte J. R. Mayer begründet wurde: Auch die in der Natur vorhandene Gesammtmenge von Energie ist unveränderlich, obgleich sie wandelbare Form besitzt. — Da alle Bewegungsformen — und auf solche führt die moderne Naturwissenschaft jede Art Energie zurück — mit der Substanz verknüpft erscheinen, wie wir zur Erklärung der Fortpflanzung des Lichtes der Annahme des substantiellen (Licht-) Aethers nicht entrathen können, so ist es am einfachsten, Stoff und Kraft nicht von einander zu trennen, sondern die Materie zu betrachten als die Summe der Erscheinungen, welche Stoff und Kraft gemeinsam hervorbringen. In der That gibt es keine Art von Materie, welcher nicht auch eine bestimmte Art von Energie zukommt, so dass das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie zugleich beide Gesetze von der Erhaltung des Stoffes und der Erhaltung der Energie in sich schliesst.

[2]) Dies folgt eigentlich schon aus der einfachen Gleichung auf pag. 3: $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$, und umgekehrt, $2\,HCl = H_2 + Cl_2$, welch' letztere Reaction eintritt, wenn man die concentrirte wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs der Elektrolyse (cf. pag. 12) unterwirft, oder wenn man den gasförmigen Chlorwasserstoff über ein erhitztes Metall leitet, wodurch das Chlor sich mit dem Metall verbindet und Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. (Vgl. die Darstellung von wasserfreiem Eisenchlorür.) Es bedeutet eben das Zeichen H ein Atom gleich einem Gewichtstheil Wasserstoff und das Zeichen Cl ein Atom gleich dem äquivalenten Gewichtstheil Chlor, welche zu einander im Verhältniss 1 : 35.4 stehen; siehe das Nähere pag. 12 ff., Atomgewichte. — Die Gesetze, welche die Vereinigung der Elemente zu Verbindungen beherrschen, fasst man zusammen unter dem Namen Stöchiometrie, von στοιχεῖον, Grundstoff, Element und μετρεῖν, messen.

des Versuches die von Dalton aufgefundene Gesetzmässigkeit ableiten, *dass die Elemente mit einander in ganz bestimmten unabänderlichen Gewichts-Verhältnissen sich verbinden:* Gesetz der constanten Proportionen.[1])

In ähnlicher Weise lehrt uns die quantitative Analyse[2]) oder Synthese[3]) die Zusammensetzung der

---

[1]) Das Gesetz der constanten Proportionen findet seine einfachste Erklärung durch die atomistische Hypothese; vgl. pag. 2 f. Schon griechische Philosophen hatten die Annahme gemacht, dass die Materie aus nicht weiter spaltbaren kleinsten Theilchen, den Atomen bestehe, eine Annahme, die in der Folge noch öfters discutirt wurde, welche aber erst durch Dalton eine thatsächliche Begründung erhielt, indem er sie 1804 zur Erklärung des Gesetzes der constanten Proportionen heranzog. Es verlangt das Gesetz der constanten Proportionen die quantitative d. h. die Gewichts-Verhältnisse ermittelnde Untersuchung sämmtlicher bekannter Verbindungen. Eine solche Untersuchung zeigt, dass stets eine bestimmte kleinste Gewichtsmenge eines Elementes in die Verbindung mit anderen Elementen eingeht, und dass diese kleinsten Gewichtsmengen der Elemente in den einzelnen Verbindungen sich gegenseitig vertreten können. Desshalb werden diese kleinsten Gewichtsmengen Verbindungs- oder Aequivalent-Gewichte genannt. Im Wasser z. B. sind mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden; 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich aber mit 35.4 Gewichtstheilen Chlor zu Chlorwasserstoff; in Folge dessen bilden auch 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit 35.4 Gewichtstheilen Chlor eine Verbindung, das Chlormonoxyd; vgl. Seite 11.

[2]) Die chemische Analyse beschäftigt sich im Allgemeinen mit der Zerlegung unbekannter Verbindungen in bekannte Spaltungsproducte. In den meisten Fällen werden aber die Spaltungsproducte nicht direct dargestellt, sondern man führt dieselben über in bekannte, durch charakteristische Merkmale ausgezeichnete Körper, welche die einzelnen Bestandtheile einer Verbindung unzweifelhaft erkennen lassen. Die Analyse von Chlorkalium z. B. lässt sich derart ausführen, dass man durch Fällung mit salpetersaurem Silber das Chlor in Form des unlöslichen, käsigen Chlorsilbers nachweist, während mit Platinchlorid die schönen, gelben Octaëder des Kaliumplatinchlorides erhalten werden. Bringt man beide Substanzen, also das Chlorsilber resp. das Kaliumplatinchlorid, unter gewissen Bedingungen zur Wägung, so ist die Analyse zugleich quantitativ, weil aus den gefundenen Gewichten der Chlor- und Kalium-Gehalt des Chlorkaliums leicht berechnet werden kann.

[3]) Im Gegensatz zur Analyse bewirkt die Synthese den Aufbau von Verbindungen aus den Elementen oder auch von complicirteren Körpern aus einfacheren. Gleichwie die Analyse kann die Synthese qualitativ und quantitativ ausgeführt werden, wozu die auf pag. 6 ff. beschriebene Darstellung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft ein Beispiel darbietet.

anderen Oxyde kennen. So verbinden sich mit *8 Theilen Sauerstoff 103.2 Theile Blei*, welches Oxyd einen gelben, gewöhnlich Bleiglätte genannten Körper vorstellt. Jedoch existirt neben diesem gelben Bleioxyd noch ein braunes, *in welchem auf 8 Theile Sauerstoff nur 51.6 Theile Blei* kommen und das unter dem Namen Bleisuperoxyd bekannt ist. Diese, für den ersten Moment etwas überraschende Existenzfähigkeit mehrerer Oxyde bei ein und demselben Element findet übrigens eine Bestätigung durch die Thatsache, dass die meisten Elemente mit Sauerstoff mehrere von einander verschiedene Verbindungen[1]) eingehen, und führt zu dem ebenfalls von Dalton erkannten Gesetze der multiplen Proportionen: *die Elemente können sich nicht nur in einem, sondern auch in mehreren, aber wiederum ganz bestimmten und unabänderlichen Gewichts-Verhältnissen mit einander verbinden, so zwar, dass die Gewichte des variirenden Elementes sich um ganze Vielfache von einander unterscheiden.*[2]) Denn das gelbe Bleioxyd enthält auf 103.2 Theile

---

[1]) Dies ist übrigens nicht allein beim Sauerstoff, sondern auch bei anderen Elementen der Fall. Für gewöhnlich bilden diejenigen Elemente, die mehrere Oxyde geben, gleichfalls mehrere Chlor-Verbindungen, welche Körper man Chloride nennt.

[2]) Da, nach der atomistischen Hypothese die kleinsten Theilchen, d. h. die Moleküle der zusammengesetzten Körper entstehen durch Aneinanderlagerung der elementaren Atome, wobei jedem einzelnen Atom ein ganz bestimmtes relatives Gewicht zukommt — vgl. pag. 12 ff. — erklärt sich daraus nicht nur, dass die Elemente sich Atom für Atom verbinden: Gesetz der constanten Proportionen, sondern auch, dass die Elemente sich im Verhältniss von 1 Atom zu 2, 3, 4 . . . . . Atomen, oder von 2 Atomen zu 3, 5, 7 . . . . . Atomen, oder von 3 Atomen zu 4, 5, 7 . . . . Atomen, u. s. w. vereinigen können: Gesetz der multiplen Proportionen; es bildet so letzteres Gesetz eine wesentliche Erweiterung des ersteren. — Daraus folgt für die Formulirung chemischer Verbindungen, dass man einfach die Symbole der sich verbindenden Elemente nebeneinandersetzt; der den Symbolen beigefügte Index gibt an, wie viel Atome des betreffenden Elementes in der Verbindung enthalten sind; z. B. H Cl, Chlorwasserstoff, d. h. ein Atom H verbindet sich mit einem Atom Cl zu einem Molekül H Cl, vgl. pag. 3. — H_2O, Wasser, d. h. zwei Atome H vereinigen sich mit einem Atom O zu einem Molekül H_2O, vgl. pag. 12, u. s. f.

Blei $8 = 1 \times 8$ Theile Sauerstoff, das braune aber auf 103.2 Theile Blei $16 = 2 \times 8$ Theile Sauerstoff.[1])

Die quantitative Untersuchung der Verbindungen liefert also[2]) *die sogenannten* Aequivalentgewichte, d. h. *diejenigen Gewichtsmengen, die angeben, in welchem Verhältnisse die Elemente sich miteinander verbinden oder gegenseitig vertreten.* Da Wasserstoff das leichteste Element ist — ein Liter wiegt 0.0896 Gramm, so wird derselbe als Einheit[3]) angenommen und man setzt Wasserstoff, H = 1; Sauerstoff ist dann O = 8, Chlor, Cl = 35.4, Quecksilber, Hg = 100, Blei, Pb = 103.2 u. s. f.[4])

Wenn nun die Elemente im Verhältnisse dieser Aequivalentgewichte sich miteinander verbinden, dann ist es klar, dass umgekehrt bei allen Zersetzungen die Elemente in äquivalenten Mengen abgeschieden werden. Eine der mächtigsten Quellen zur Zersetzung von selbst sehr beständigen Verbindungen bietet die Elektricität;

---

[1]) Ein bekanntes Beispiel für Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen bilden die fünf Oxyde des Stickstoffs:

	N : O
Stickoxydul	14 : 8 (1 × 8)
Stickoxyd	14 : 16 (2 × 8)
Salpetrigsäureanhydrid . . .	14 : 24 (3 × 8)
Untersalpetersäure	14 : 32 (4 × 8)
Salpetersäureanhydrid . . .	14 : 40 (5 × 8)

[2]) Vgl. Anm. 1 auf Seite 9!

[3]) Früher hatte man O = 100 als Einheit der Aequivalentgewichte angenommen.

[4]) Nach quantitativen Analysen besteht das Wasser aus 11.11 Proc. Wasserstoff und 88.88 Proc. Sauerstoff. Da Wasserstoff = 1 gesetzt wurde, so ist das Verhältniss der beiden Procentzahlen 88.88 : 11.11 direct das Aequivalentgewicht von Sauerstoff; daher O = 8. Dasselbe folgt für Chlor aus der procentualen Zusammensetzung von Chlorwasserstoff, 2.74 Proc. H und 97.25 Proc. Cl; beide Werthe stehen im Verhältniss von 1 : 35.4, wesshalb Cl = 35.4. Vermittelst dieser Aequivalentgewichte lassen sich aus der Zusammensetzung der Chloride oder Oxyde die Aequivalentgewichte aller übrigen Elemente berechnen, mit Ausnahme des Fluors, welches sich nicht mit Sauerstoff oder Chlor verbindet. Z. B. das Quecksilberoxyd hat die Zusammensetzung 92.59 Proc. Hg und 7.41 Proc. O; aus der Proportion 7.41 O : 92.59 Hg = 8 O : xHg, folgt Hg = 100. Das Bleioxyd enthält 92.80 Proc. Pb und 7.19 Proc. O; aus der Proportion 7.19 O : 92.80 Pb = 8 O : xPb berechnet sich das Aequivalentgewicht Pb = 103.2 u. s. f.

auch bei der Elektrolyse[1]) trifft die gemachte Voraussetzung zu, wodurch ihre Richtigkeit von Neuem klargelegt erscheint: *In der That scheidet nach* Faraday's elektrolytischem Gesetz *die Stromeinheit in der Zeiteinheit die Elemente im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte aus den Verbindungen ab.* Bei der Elektrolyse von Wasser, welchem, um es für Elektricität gut leitend[2]) zu machen, etwas Schwefelsäure zugefügt worden, *stehen daher die in Freiheit gesetzten Gewichtsmengen von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse von 1 : 8;* dabei ist aber das Volumen des entwickelten Wasserstoffs doppelt so gross, als das Sauerstoff-Volumen.[3]) Aus diesen beiden Thatsachen folgt, unter Berücksichtigung des Gesetzes von Avogadro: *Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten die gleichen Volumina aller Gase dieselbe Anzahl von Molekülen*, wesshalb die gleichen Volumen der elementaren Gase ceteris paribus eine gleiche Anzahl Atome einschliessen müssen, dass im Wasser zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind,[4]) dass ferner der Sauer-

---

[1]) Elektrolyse nennt man die Zerlegung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom. Nur in flüssigem oder geschmolzenem Zustande befindliche Substanzen können der Elektrolyse unterworfen werden.

[2]) Chemisch reines Wasser leitet die Elektricität nicht und wird daher auch durch den elektrischen Strom nicht zersetzt.

[3]) Mischt man aber die zwei Vol. Wasserstoff mit dem einen Vol. Sauerstoff, welche Mischung Knallgas genannt wird, da sie beim Entzünden heftig explodirt, so erhält man nach der Explosion nur zwei Volumina Wasserdampf. Ebenso liefert die Vereinigung von drei Vol. Wasserstoff und einem Vol. Stickstoff zwei Vol. Ammoniak, während sich ein Vol. Wasserstoff mit einem Vol. Chlor gleichfalls zu zwei Vol. Chlorwasserstoff vereinigt. Diese Erscheinung, dass nach Vereinigung von zwei oder mehreren Volumen elementarer Gase das entstandene gasförmige Product immer nur den Raum zweier Volumina einnimmt, kann als Gesetz des constanten Volumens bezeichnet werden. Als wichtige Folgerung ergibt sich aus dem Gesetz, dass das Volumen einer Verbindung im Gaszustand doppelt so gross ist, als ein Volumen Wasserstoff.

[4]) Nehmen wir an, das bei der Elektrolyse des Wassers entstandene eine Volumen Sauerstoff enthalte 1000 Moleküle, so schliesst das doppelt so grosse Wasserstoff-Volumen 2000 Moleküle ein. Die 1000 Moleküle

stoff einen doppelt so grossen chemischen Werth als der Wasserstoff besitzt, weil er im Stande ist, zwei Wasserstoff-Atome zu binden, dass schliesslich das wahre Atomgewicht des Sauerstoffs nicht 8, sondern $2 \times 8 = 16$ ist, wenn, wie üblich, der chemische Werth oder die Valenz des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird.[1])

Es kommt demnach nur noch darauf an, einen einfachen Weg aufzufinden, welcher die Atom-Gewichte direct zu bestimmen gestattet; diese Bestimmung ergibt dann zugleich die Valenz des betreffenden Elementes, da ja die zugehörige Aequivalentzahl bereits durch die quantitative Untersuchung festgestellt wurde.

Sauerstoff bestehen aber aus 2000 Atomen, die 2000 Moleküle Wasserstoff aus 4000 Atomen. Auf ein Atom Sauerstoff kommen daher zwei Atome Wasserstoff, welche vorher im Wasser chemisch gebunden waren, weshalb das Wasser die Formel H_2O besitzt und Sauerstoff zweiwerthig ist. — Einen ähnlichen Schluss gestattet das Avogadro'sche Gesetz in Bezug auf den Nachweis, dass ein Molekül aus zwei Atomen besteht. Denkt man sich, ein Volumen Wasserstoff mit 1000 Molekülen vereinige sich mit einem gleich grossen Volumen Chlor zu Chlorwasserstoff, dann enthalten die gebildeten zwei Volumina Chlorwasserstoff 2000 Moleküle. Da nun in 2000 Molekülen Chlorwasserstoff 2000 Atome Wasserstoff und 2000 Atome Chlor vorhanden sind, so müssen sich bei der Vereinigung die 1000 Moleküle Wasserstoff resp. Chlor in je 2000 Atome gespalten haben; daher besteht das Molekül Wasserstoff resp. Chlor jeweils aus zwei Atomen.

[1]) Wasserstoff ist also einwerthig und Sauerstoff zweiwerthig. — Der Unterschied zwischen den Aequivalent- und Atomgewichten liegt eigentlich darin, dass erstere lediglich ein Ausdruck der bei einer Verbindung von Elementen obwaltenden Gewichtsverhältnisse sind, während die Atomgewichte ausserdem noch die Volumverhältnisse berücksichtigen: Wasserstoff und Chlor sind einwerthig, denn es vereinigen sich je 1 Vol. H mit 1 Vol. Cl; Sauerstoff ist zweiwerthig, denn es vereinigen sich je 2 Vol. H mit 1 Vol. O; Stickstoff ist dreiwerthig, denn es vereinigen sich je drei Vol. H mit 1 Vol. N u. s. f. Um nun dies in den Gewichtsverhältnissen zugleich zum Ausdruck zu bringen, multiplicirt man die Aequivalentzahl mit der Valenz und gelangt so zu dem Atom-Gewicht. Bei den einwerthigen Elementen, wie Wasserstoff und Chlor, ist daher das Aequivalent-Gewicht gleich dem Atom-Gewicht; bei den zweiwerthigen Elementen ist das Atom-Gewicht doppelt so gross als das Aequivalent-Gewicht, bei den dreiwerthigen ist es das dreifache des Aequivalent-Gewichtes: $\overset{II}{O} = 16 = 2 \times 8$; $\overset{III}{N} = 14 = 3 \times 4.667$; u. s. w.

Bei denjenigen Elementen, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, wie Sauerstoff, Stickstoff, Chlor u. s. f., ist das sehr einfach, denn aus dem Avogadro'schen Gesetz geht ohne Weiteres hervor, *dass die specifischen Gewichte*[1]) *der elementaren Gase auch deren Atom-Gewichte sind.* Allerdings, auf den ersten Blick lässt sich das kaum erkennen, weil man gewöhnlich die specifischen Gewichte der Gase auf Luft als Einheit[2]) bezieht. Wenn Luft = 1, ist Wasserstoff = 0.0692, Sauerstoff = 1.1072, Stickstoff = 0.9688, Chlor = 2.4497 u. s. f. Für die Atom-Gewichte haben wir aber Wasserstoff als Einheit zu Grunde gelegt; man muss daher die specifischen Gewichte nicht auf Luft, sondern auf Wasserstoff beziehen, was dadurch geschieht, dass man die specifischen Gewichte mit 14.45 multiplicirt, weil Wasserstoff 14.45 mal leichter ist, als Luft: Man erhält so als Atom-Gewicht für Wasserstoff = $0.0692 \times 14.45 = \mathbf{1}$, für Sauerstoff = $1.1072 \times 14.45 = \mathbf{16}$, für Stickstoff = $0.9688 \times 14.45 = \mathbf{14}$, für Chlor = $2.4497 \times 14.45 = \mathbf{35.4}$ u. s. f.

Die quantitative Analyse zeigt, dass Sauerstoff das Aequivalent-Gewicht 8 und Stickstoff das Aequivalent-Gewicht 4.667 besitzt. Vergleicht man mit diesen Werthen die vermittelst der specifischen Gewichte abgeleiteten Atom-Gewichte der beiden Elemente, dann resultirt als Valenz[3]) von Sauerstoff die Zahl $16 : 8 = \mathbf{2}$ und für

---

[1]) Unter specifischem Gewicht versteht man das Gewicht gleicher Volumina. Da nach Avogadro's Gesetz alle gasförmigen Körper im gleichen Volumen eine gleiche Anzahl Moleküle und aus diesem Grunde die elementaren Gase im gleichen Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten, so folgt direct, dass die specifischen Gewichte der gasförmigen Elemente identisch mit deren Atomgewichten sein müssen.

[2]) Für die spec. Gewichte der flüssigen und festen Körper hat man Wasser, von dem ein Liter bei 4° 1 kg wiegt, als Einheit gewählt.

[3]) Valenz oder chemischer Werth heisst die atombindende Kraft eines Elementes, welche ihren Ausdruck findet durch die Anzahl einwerthiger Atome, die das betreffende Element zu binden im Stande ist. Aus den Wasserstoffverbindungen lässt sich daher die Valenz eines Elementes direct ableiten:
I II III IV
ClH, OH_2, NH_3, SiH_4; ähnlich verhält es sich mit den Chlorverbindungen:

Sticktoff die Zahl 14 : 4.667 = **3**; *also ist Sauerstoff zweiwerthig und Stickstoff dreiwerthig.*[1]) Ferner sind auch Quecksilber und Blei zweiwerthig, da sich 8 Theile Sauerstoff mit 100 Theilen Quecksilber, resp. 103.2 Theilen Blei verbinden, das Atom-Gewicht von Sauerstoff aber gleich 16 = 2×8 ist. Demnach hat man analog als Atom-Gewicht für *Quecksilber* 200 und für *Blei* = 206.4.

Bei denjenigen Elementen, die bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper und durch Erhitzen nicht in

---

I II III IV V VI III
KCl, $HgCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, PCl_5, WCl_6, obwohl die Existenz von PCl_3 schon auf den Wechsel der Valenz hinweist. Zu dem gleichen Zweck können aber auch die Sauerstoffverbindungen dienen, wenn man berücksichtigt, dass ein Atom O zwei H oder Cl äquivalent ist:
I II III IV V VI VII VIII
K_2O, MgO, Al_2O_3, SnO_2, N_2O_5, SO_3, Mn_2O_7, OsO_4. Es liefern, was sehr wichtig ist, die Sauerstoffverbindungen die Werthe der höchsten Valenz und ferner, wie die Chloride, den Beweis von dem Wechsel der Valenz, welchen Blomstrand zuerst in seiner „Chemie der Jetztzeit" klargelegt und vertheidigt hat. Es spricht ja auch das regelmässige Anwachsen der Maximalvalenz von der IV. bis zur VIII. Gruppe des periodischen Systems — cf. pag. 19 ff. — sehr für einen in Wirklichkeit stattfindenden Wechsel der Valenz. Die Valenz muss als eine variable Function der Atome aufgefasst werden, da sie abhängig ist von der Natur der sich mit einander verbindenden Elemente — Wasserstoff-, Halogen- und Sauerstoffwerthigkeit — und der den Reactionsverlauf begleitenden Umstände: P ist dreiwerthig in PCl_3, aber fünfwerthig in PCl_5! Stickstoff z. B. ist in der Verbindung NH_3 dreiwerthig, was auch aus der Oxyde N_2O_3 hervorgeht, in N_2O_5 aber fünfwerthig. Blei ist in dem gelben Oxyd, PbO, zweiwerthig, in dem braunen Oxyd, PbO_2, vierwerthig; vgl. pag. 10 f.: So liegt der Keim der Valenztheorie in Dalton's Gesetz der multiplen Proportionen. Wie die Wasserstoffverbindungen, zeigen auch die Verbindungen der Elemente mit einwerthigen Kohlenwasserstoffresten direct den Werth der Valenz an: z. B.

III IV III II I
$B(CH_3)_3$, $C(CH_3)_4$, $N(CH_3)_3$, $O(CH_3)_2$, $Cl(CH_3)$; ferner
III III IV
in $Zn(CH_3)_2$, $Al(CH_3)_3$, $Pb(CH_3)_4$; namentlich von Wichtigkeit ist letzterer Körper, weil er, entsprechend dem Oxyd PbO_2, die Vierwerthigkeit des Bleies unzweifelhaft darlegt.

[1]) Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass Stickstoff zugleich fünfwerthig ist. Die Aequivalentzahl 4.667 und damit die Trivalenz des Stickstoffs folgt aus der Analyse von NH_3 resp. N_2O_3, während die Analyse von N_2O_5 die Aequivalentzahl 2.8 und damit die Pentavalenz des Stickstoffs ergibt.

Gasform überführbar sind, lässt sich das Atom-Gewicht ableiten aus dem Molekular-Gewicht ihrer bei erhöhter Temperatur flüchtigen Verbindungen [1]), *indem man die Molekular-Gewichte erhält durch die Bestimmung der Dampfdichte* d. i. des specifischen Gewichtes der Verbindungen im Gaszustand.[2])

Eine werthvolle Ergänzung der Dampfdichte-Methode zur Bestimmung des Atom-Gewichtes bildet das Gesetz von Dulong und Petit, da viele Elemente feste Körper sind, die sich weder selbst verflüchtigen, noch flüchtige Verbindungen liefern; dazu gehören die meisten Metalle.

---

[1]) Es ist selbstverständlich, dass nur von solchen Verbindungen die Dampfdichte ohne Weiteres ermittelt werden kann, welche bei erhöhter Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Salmiak, NH_4Cl, und Phosphorpentachlorid, PCl_5, die bei hoher Temperatur dissociiren in: $NH_3 + HCl$ resp. $PCl_3 + Cl_2$, können deshalb zur Bestimmung nicht gebraucht werden; man hat gerade durch Untersuchungen über das specifische Gewicht des Salmiak- resp. Phosphorpentachlorid-Dampfes tiefere Einblicke in das Wesen der Dissociation gewonnen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass man die Dampfdichte von Salmiak und Phosphorpentachlorid auch direct bestimmen kann, wenn die Bestimmung des Salmiaks in einer Ammoniak-Atmosphäre, jene des Phosphorpentachlorids aber in einer Chlor-Atmosphäre vorgenommen wird. Das Phosphorpentachlorid lässt sich übrigens umgehen durch Anwendung des sehr beständigen, gasförmigen Phosphorpentafluorids, PFl_5.

[2]) Zur Bestimmung der Dampfdichte bedient man sich entweder der Methode von Dumas, welche ein bekanntes Volumen der vergasten Verbindung direct zur Wägung bringt, oder der Methode von A. W. v. Hofmann, bei der man eine genau abgewogene Menge Substanz im luftleeren Raume eines Barometerrohres verdampft und das Volumen des Dampfes an der Theilung des letzteren abliest, oder endlich der Methode von V. Meyer, nach welcher das aus einer gewogenen Menge Substanz entwickelte Gasvolumen gemessen wird durch das gleich grosse Volumen von ihm verdrängter Luft. — Die Bestimmung des Molekular-Gewichtes wird in neuerer Zeit auch häufig ausgeführt nach der Methode von Raoult; die Methode beruht darauf, dass der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit durch gelöste Substanzen erniedrigt wird; da beim Lösen des Molekulargewichtes einer Verbindung in dem hundertfachen Molekulargewicht einer Flüssigkeit der Gefrierpunkt dieser um circa 0.62^0 erniedrigt wird, so lässt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht berechnen. Aehnlich verhält es sich mit der Siedepunktserhöhung, welche eine Flüssigkeit durch Auflösen anderer Substanzen erfährt; auf diesem Principe begründete Beckmann seine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Dulong und Petit fanden nämlich 1819, dass die Atome der verschiedenen Körper dieselbe Capacität für Wärme haben, d. h. *die Elemente besitzen eine gleiche Atomwärme.*[1]) Unter Atomwärme versteht man das Product aus specifischer Wärme[2]) mit dem Atom-Gewicht eines Elementes, welches im Mittel 6.4 beträgt, wesshalb einleuchtet, dass das Atom-Gewicht nahezu gleich ist 6.4 dividirt durch die specifische Wärme des betreffenden Elementes.[3])

Diesen physikalischen Methoden zur Bestimmung des Atom-Gewichtes reiht sich eine weitere an, die rein chemischer Natur und in dem 1869 von Mendelejeff.[4]) und Lothar Meyer[5]) aufgestellten periodischen Systeme der Elemente begründet ist.

[1]) Für sämmtliche Metalle und einige Nichtmetalle, wie Brom, Jod, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, hat innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, das Dulong-Petit'sche Gesetz fast vollkommene Gültigkeit. Bei den übrigen Elementen ist die Atomwärme stets kleiner als 6 und sinkt beim Diamant bis 1.8. Weber's Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei hoher Temperatur (gegen 1000°) auch der Kohlenstoff (Diamant, Graphit) dem Dulong-Petit'schen Gesetze annähernd folgt – das gleiche Verhalten wies Nilson später beim Beryllium nach — so dass das Gesetz wahrscheinlich eine strengere Gültigkeit besitzt, als aus den bisherigen Beobachtungen hervorgeht.

[2]) Die specifische Wärme gibt diejenige Wärmemenge an, welche nothwendig ist, die Temperatur gleich grosser Quantitäten der verschiedenen Substanzen um 1° zu erhöhen. Man bestimmt die specifische Wärme am besten vermittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters; bei diesem Apparate wird die Menge des geschmolzenen Eises gemessen durch die Verschiebung eines Quecksilberfadens, der sich in einer graduirten, wagrechten Messröhre befindet.

[3]) Z. B. die specifische Wärme des Quecksilbers ist 0.0319, daher sein Atom-Gewicht 6.4 : 0.0319 = 200. Die vermittelst der specifischen Wärme abgeleiteten Atom-Gewichte heissen auch thermische Atom-Gewichte. — Zu einer Erweiterung des Dulong-Petit'schen Gesetzes gelangte Neumann, indem er nachwies, dass äquivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen dieselbe Wärmecapacität haben, und Kopp zeigte an starren Verbindungen, wie K Br, HgJ_2, PbJ_2, $PbBr_2$, dass deren Molekularwärme gleich ist der Summe der Atomwärme der die Verbindung zusammensetzenden Elemente. Nach Kopp haben ferner die Elemente, welche nicht im starren Zustande bekannt sind, in ihren Verbindungen eine constante Atomwärme, weshalb dieselbe leicht berechnet werden kann: Cl = 5.9, N = 5.3, Fl = 5, O = 4, H = 2.3.

[4]) Vgl. Zeitschr. Chem. 1869. 405, Ann. Supp. 8, 133.

[5]) Siehe dessen Moderne Theorien und Ann. Supp. 7. 354.

Bevor jedoch dasselbe näher in's Auge gefasst wird, soll auf die, aus den voraufgehenden Betrachtungen sich ergebenden Relationen nochmals ganz speciell hingewiesen werden:

1. Das Atom-Gewicht gibt an, um wie viel das Atom anderer Elemente schwerer ist als ein Atom Wasserstoff, H = 1.

2. Das Aequivalent-Gewicht ist gleich dem Atom-Gewicht dividirt durch die Valenz: Bei einwerthigen Elementen stimmen daher die Werthe für Aequivalent-Gewicht und Atom-Gewicht überein, bei zweiwerthigen ist das Aequivalent-Gewicht die Hälfte, bei den dreiwerthigen ein Drittel vom Atom-Gewicht u. s. f

3. Die Valenz wird auch bestimmt durch den Quotient, Atom-Gewicht: Aequivalent-Gewicht.

4. Das Molekül eines Elementes besteht im Allgemeinen aus zwei Atomen; also ist das Molekulargewicht der Elemente doppelt so gross, als ihr Atom-Gewicht.[1])

---

[1]) Die Ausnahmen wurden bereits pag. 2, Anm. 2 erwähnt. — Da ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, so nehmen, nach dem Gesetz von Avogadro, die Moleküle aller gasförmigen oder in den Gaszustand übergeführten Körper den gleichen Raum, wie zwei Atome Wasserstoff ein, eine Thatsache, die in analoger Weise aus dem Gesetz des constanten Volumens, pag. 12, Anm. 3, hervorgeht. — Das Molekular-Gewicht einer Verbindung gibt an, wie viel Mal das Molekül derselben schwerer ist als ein Atom Wasserstoff; z. B. Chlorwasserstoff hat die Formel H—Cl, in Folge dessen ist sein Molekular-Gewicht $= 1 + 35.4 = 36.4$; ebenso erhält man das Molekular-Gewicht von Ammoniak: $NH_3 = 14 + 3 \times 1 = 17$; von Salpetrigsäureanhydrid $N_2O_3 = 2 \times 14 + 3 \times 16 = 28 + 48 = 76$; u. s. f. — Die Dampfdichte d. i. das auf Wasserstoff als Einheit bezogene specifische Gewicht einer Verbindung im Gaszustand ergibt mit 2 multiplicirt das Molekular-Gewicht der Verbindung, weil das Volumen einer Verbindung im Gaszustand immer doppelt so gross ist, als ein Volumen Wasserstoff. (Gesetz des constanten Volumens, l. c.); dies lässt sich auch einfach so ausdrücken: man bezieht gewöhnlich die Dampfdichte auf ein Atom Wasserstoff = 1, die Molekular-Gewichte dagegen auf das Molekül Wasserstoff = 2. So ist z. B. die Dampfdichte von Chlorwasserstoff gleich 18.2, dessen Molekular-Gewicht demnach gleich $2 \times 18.2 = 36.4$, was mit den durch die quantitative Analyse gefundenen Werthen übereinstimmt.

Von den vier Zahlenwerthen haben namentlich diejenigen der Atom-Gewichte eine erhöhte Bedeutung erlangt, bildet doch die Grösse der Atom-Gewichte die Grundlage des vorhin erwähnten periodischen Systems[1]) der Elemente und waren es doch gerade die zur Zeit der Auffindung des Systems noch unrichtig bestimmten Atomwerthe, die der Entwicklung desselben viele Hindernisse bereiteten. Zu dem Systeme selbst leitete die Erkenntniss, *dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente eine periodische Function der Atom-Gewichte sind*, oder mit anderen Worten: Das Atom-Gewicht eines Elementes repräsentirt in jeder Hinsicht alle Eigenschaften des Elementes, da das Atom-Gewicht dem Element im Systeme eine ganz bestimmte Stelle zuweist. Stellt man nämlich die Elemente, abgesehen

---

[1]) Schon lange vor Aufstellung des periodischen Systems hatte man erkannt, dass gewisse Elemente grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen und bezeichnete derartig zusammengehörende Elemente als natürliche Familie. Da die Anzahl der Elemente, welche zu einer natürlichen Familie zusammentreten, des öfteren die Dreizahl ist, so nannte sie Doebereiner »Triaden«; davon sind, Cl — Br — J, Ca — Sr — Ba, S — Se — Te, die bekanntesten. Auch sah man bald, dass die Differenzen mancher Atom-Gewichte die gleichen bleiben; Li = **7** (+ 16 =) Na = **23** (+ 16 =) K = **39**. Daher vergeblich Pettenkofer die Glieder einer natürlichen Familie mit den Gliedern einer homologen Reihe organischer Verbindungen, wie CH_3 — OH, C_2H_5 — OH, C_3H_7 — OH, C_4H_9 — OH u. s. f. Bei diesen Alkoholen betragen die Siedepunktsdifferenzen: 12.4° (67° — 79.4°), 16.6° (79.4° — 96°), 21° (96° — 117°), eine Erscheinung, die sich wiederfindet bei folgenden Atom-Gewichten, indem dieselben immer in fast gleichen Verhältnissen zunehmen:

		Differenz			Differenz			Differenz
N	14.0		Fl	19.0		Na	23.0	
		17.0			16.4			16.0
P	31.0		Cl	35.4		K	39.0	
		43.8			44.4			46.2
As	74.8		Br	79.8		Rb	85.2	
		45.2			46.7			47.3
Sb	120.0		J	126.5		Cs	132.5	

Bereits 1864 stellte Loth. Meyer eine grössere Anzahl solcher Gruppen, welche nach der Grösse der Atom-Gewichte und nach der Valenz angeordnet sind, zusammen. — Im gleichen Jahre hatte auch Newlands den Versuch gemacht, die Elemente nach der Grösse ihrer Atom-Gewichte in Reihen anzuordnen, um so zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, was jedoch nicht allgemeiner bekannt wurde.

vom Wasserstoff, der in Folge seiner Eigenschaften eine Reihe für sich bildet, nach der Grösse ihres Atom-Gewichtes zusammen, also

Li, Be, B, C, N, O, Fl, Na, Mg, Al, Si, P u. s. w.,

so ist ersichtlich, dass die Reihe mit einem stark positiven Alkalimetalle beginnt, dann ein Metall folgt, das grosse Aehnlichkeit mit den alkalischen Erden besitzt, weiterhin der Metall-Habitus rasch abnimmt — C ist schon vollkommen metalloïd, das aber plötzlich wieder ein Alkalimetall, Na, nach den elektronegativen Metalloïden[1]) auftaucht, *ja sogar die nächstfolgenden*

[1]) Gewöhnlich werden die Elemente in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloïde. Die Metalle zeichnen sich vor Allem durch ihren Glanz aus, den sie in fein vertheiltem Zustande, wo sie als graue oder schwarze Pulver erscheinen, durch Reiben mit einem harten Körper (Achat, Polirstahl) wieder annehmen; dann sind die Metalle gute Leiter der Wärme und Elektricität, während die Metalloïde die genannten Eigenschaften nicht oder nur theilweise besitzen. Ferner gehören die Oxyde der letzteren fast alle zur Gruppe der säurebildenden; die Metalloxyde dagegen sind meist basisch und nur wenige höhere Metalloxyde besitzen den Charakter von Säureanhydriden. Ausserdem geben die Metalloïde flüchtige, gasförmige Wasserstoffverbindungen, die Metalle aber nicht, oder, für den Fall sie sich mit Wasserstoff verbinden, sind ihre Hydrüre feste Körper. Die Verbindungen der Metalle mit den Metalloïden werden durch den elektrischen Strom stets derart zersetzt, dass das Metall als elektropositives Element am negativen Pol, der Kathode, das Metalloïd als elektro-negatives Element am positiven Pol, der Anode, sich abscheidet: Elektrolyse. Daher sind, wie schon erwähnt, die Metalle mehr elektropositiver, basischer, die Metalloïde aber mehr elektronegativer, säurebildender Natur. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch nicht ziehen, da es Metalloïde gibt, wie z. B. H, Se, Te, die sich in ihren Eigenschaften den Metallen nähern und umgekehrt Metalle, u. a. Sn, Sb, welche nach ihrem physikalischen Verhalten zu den Metallen, nach ihren chemischen Reactionen aber auch zu den Metalloïden gerechnet werden können. Als Metalloïde betrachtet man gewöhnlich folgende Elemente: O, H, N, C, Cl, Br, J, Fl, S, Se, Te, P, As, Sb, Si, Bo; die übrigen Elemente sind also Metalle. Dieselben zerfallen wieder in Edelmetalle, Hg, Ag, Au, Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru, und unedle Metalle. Für letztere besteht die Eintheilung in Leichtmetalle, deren spec. Gewicht kleiner ist als 5, und Schwermetalle, deren spec. Gewicht oberhalb 5 liegt. Diese Eintheilung entbehrt nicht ganz der Willkür, denn nach ihr sind die meisten Metalle der seltenen Erden Schwermetalle, da deren specifisches Gewicht zwischen 6 und 7 liegt, das Scandium mit dem specifischen Gewicht 3.86 aber wäre ein

Elemente in ihrem Charakter den respectiven vorauf-gehenden Elementen gleichen:

Li, Be, B, C, N, O, Fl
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl

und dieses periodische Aufeinanderfolgen auch beim Weiter-schreiten in der Reihe der Elemente stattfindet:

K, Ca, Sc, Ti, Vd.

Hier jedoch erscheint die Reihe unterbrochen, indem die nächstfolgenden Elemente Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu anscheinend der Periodicität nicht mehr gehorchen, da dieselbe schon bei dem metallischen Vanadin einigen Zweifel erregen musste.[1]) Es war daher nothwendig, ein Mittel aufzufinden, welches die einmal erkannte Periodicität streng durchzuführen gestattet, und ein solches Mittel bietet einerseits die Valenz, andererseits die Zusammensetzung der Hydrüre und Oxyde. Auf Grund dieser beiden Eintheilungsprincipien gelangt man zur folgenden Anordnung der Elemente in acht Gruppen:[2])

Leichtmetall, trotzdem es zur gleichen Elementengruppe gehört. Es ist demnach am besten, das chemische Verhalten als weiteres Eintheilungsprincip für die Metalle hinzu zu nehmen, wie es auch das periodische System der Elemente zum klaren Ausdruck bringt; cf. pag. 28/29.

[1]) Wegen der früher angenommenen scharfen Trennung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle konnte die Analogie des Vanadins mit dem Phosphor allerdings zweifelhaft erscheinen. Das periodische System hat jedoch gezeigt, dass eine solche Auffassung hinfällig ist, da auch zwischen Schwefel und Chrom, Chlor und Mangan, Bor und Indium, ganz bestimmte Analogien bestehen, welche eben erst durch die Aufstellung des Systems zu Tage gefördert wurden.

[2]) Wie der allgemeine chemische Charakter lässt sich auch die Valenz der Elemente als eine Funktion des Atom-Gewichtes weiter verfolgen, wobei zugleich die Periodicität der Valenz zu Tage tritt. So bilden die Glieder der 1. bis 7. Gruppe folgende Halogen, resp. Wasserstoff-Verbindungen:

I II III IV III II I
$LiCl$, $BeCl_2$ BCl_3, CH_4, NH_3, OH_2, FlH und
I II III IV III II I
$AgCl$, $CdCl_2$, $InCl_3$, $SnCl_4$, SbH_3, TeH_2, JH.

Hier steigt die Valenz von der ersten bis zur vierten Gruppe, wo sie ihr Maximum erreicht, um in der siebenten Gruppe zur Monovalenz zurückzukehren. Bei den Sauerstoffverbindungen hingegen nimmt die Valenz von der ersten bis zur achten Gruppe regelmässig zu:

I II III IV V VI VII VIII
H_2O, BeO, Al_2O_3, TiO_2, As_2O_5, MoO_3, J_2O_7, OsO_4.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
1.	H									
2.	Li	Be	B	C	N	O	Fl			
3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
4.	K	Ca	Sc	Ti	Vd	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
5.	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
6.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
7.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
8.	Cs	Ba	La	Ce	Di	—	—			
9.	—	—	Er?	—	—	—	—			
10.	—	—	Yb	—	Ta	Wo	—	Os	Ir	Pt
11.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—			
12.	—	—	—	Th	—	Ur	—			

Analog den Oxyden verhalten sich deren Hydrate, die Hydroxyde (Hydroxylverbindungen):

$$\overset{I}{Na}OH,\ \overset{II}{Mg}(OH)_2,\ \overset{III}{Al}(OH)_3,\ \overset{IV}{Si}(OH)_4,\ \overset{V}{P}(OH)_5,\ \overset{VI}{S}(OH)_6,$$
$$\overset{VII}{Cl}(OH)_7,\ \overset{VIII}{Os}(OH)_8.$$

Die vier ersten Hydroxyde sind für sich in freiem Zustande beständig, obwohl schon $\overset{IV}{Si}(OH)_4$ leicht Wasser abspaltet und in $\overset{IV}{Si}O(OH)_2$ übergeht. Diese Wasserabspaltung tritt bei den weiteren Hydroxylverbindungen stets ein, denn man kennt hauptsächlich nur die Körper

$$\overset{V}{P}O(OH)_3 = \overset{V}{P}(OH)_5 - H_2O,\quad \overset{VI}{S}O_2(OH)_2 = \overset{VI}{S}(OH)_6 - 2\,H_2O,$$
$$\overset{VII}{Cl}O_3(OH)_1 = \overset{VII}{Cl}(OH)_7 - 3\,H_2O \text{ und } \overset{VIII}{Os}O_4 = \overset{VIII}{Os}(OH)_8 - 4\,H_2O,$$

indem OsO_4 kein Hydrat zu bilden scheint. Merkwürdiger Weise hängt die Zahl der abzuspaltenden Wasser-Molsküle zusammen mit den Wasserstoffverbindungen der betr. Elemente, da die Anzahl der Hydroxyle (OH-Gruppen), welche in einer Verbindung enthalten sind, gleich ist der Anzahl der Wasserstoffatome der entsprechenden Hydrürs:

$$SiH_4 \quad PH_3 \quad SH_2 \quad ClH$$
$$Si(OH)_4,\ PO(OH)_3\ SO_2(OH)_2\ ClO_3(OH).$$

In Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Hydroxylverbindungen ist zu bemerken, dass der stark basische Charakter der Hydroxyde der ersten Gruppe sich in den folgenden Gruppen stufenweise abschwächt und schliesslich in einen stark sauren übergeht: $NaOH$ — starke Base, $Mg(OH)_2$ — etwas schwächere Base; $Al(OH)_3$ ist sowohl schwache Base als schwache Säure, $Si(OH)_4$ ist schwach sauer, die andern Körper bilden starke Säuren, wie denn beim Uebergang von der vierten zur fünften Gruppe überhaupt ein eigenthümlicher, sprungweiser Wechsel der Eigenschaften stattfindet.

Analog den chemischen, stehen auch die physikalischen

Die erste Reihe nimmt der Wasserstoff für sich ein, die zweite umfasst die sieben Elemente mit kleinstem Atom-Gewicht, welche von Mendelejeff *typische Elemente* genannt worden sind, weil sie zur Erkenntniss der Periodicität geführt haben; die sieben typischen Elemente zusammen nennt man die erste kleine Periode, die sieben folgenden Elemente der Reihe 3 ergeben die zweite kleine Periode, die siebzehn Elemente der Reihen 4 und 5 die erste grosse Periode; man sieht deutlich, wie die Metalle der VIII. Gruppe, Fe, Ni, Co den Uebergang bilden von den Metallen der 4. Reihe, Cr, Mn, zu den Metallen der 5. Reihe, Cu, Zn, so dass, analog den kleinen Perioden, auch die grossen Perioden mit einem Alkalimetall, K resp. Rb, beginnen und mit einem Metalloïd, Br resp. J, endigen, wie es die aus den Reihen 6 und 7 bestehende zweite grosse Periode

---

Eigenschaften der Elemente in periodischer Abhängigkeit von den Atom-Gewichten. Z. B. haben die ersten Glieder aller Perioden niedrige specifische Gewichte; letztere wachsen allmählich, erreichen in der Mitte der Perioden ein Maximum, und nehmen gegen das Ende der Perioden ebenso wieder ab:

2. kleine Periode:	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Specifische Gewichte:	0.97	1.7	2.5	2.5	2.0	1.9	1.3

In der ersten grossen Periode ändern sich die specifischen Gewichte ebenso:

K.	Ca	Sc	Ti	Vd	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.86	1.6	3.8	—	5.5	6.8	7.2	7.9	8.8	8.5	8.8	7.1	5.9	5.5	5.6	4.6	2.9.

Da das specifische Volum oder Atom-Volum gleich ist dem Quotienten aus Atom-Gewicht durch das specifische Gewicht—Atom-Volum des Lithiums = 11.9 = 7 : 0.59 (sp. Gew. von Li = 0.59) so nehmen, im Gegensatz zu den spezifischen Gewichten, die Atom-Volume von den ersten Gliedern der Perioden ab bis zur Mitte der Perioden, wo sie ein Minimum erreichen, wachsen dann wieder bis zu den letzten Gliedern einer Periode:

2. kleine Periode:	Na	Mg	Al	Si	P (krystallin)	S	Cl (flüssig)
Atom-Volume:	23.7	13.8	10.7	11.3	13.5	15.7	25.6

Die erste grosse Periode weist analog folgende Atom-Volumen auf:

K	Ca	Sc	Ti	Vd	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
45.4	25.2	18	—	9.3	7.7	6.9	7.1	6.7	6.9	7.2	9.0	11.7	13.2	13.2	17.5	26.0

Hingegen findet sich bei den atomanalogen Elementen der Verticalreihen fast stets eine Zunahme der Atom-Volume:

K	Rb	Cs		Ca	Sr	Ba		S	Se	Te
45.4	56.7	70.6		25.2	34.9	36.5		15·7	15.7	19.5

in gleicher Weise zeigt; den Uebergang von Reihe 6 zu Reihe 7 bezeichnen die Platinmetalle, Ru, Rh, Pd. In der 6. Reihe ist bis jetzt noch das neben Mo stehende Element unbekannt, in der 8., 9., 10. und 11. Reihe sind mehrere Lücken vorhanden, wesshalb dieselben vielleicht in eine grosse Periode zusammengefasst werden können — man hätte dann zwei kleine und drei grosse Perioden — von der 12. Reihe kennt man nur die beiden Elemente, Thorium und Uran.

Unterzieht man nun die Eigenschaften der in einer Gruppe jeweils befindlichen Elemente einer genaueren Durchsicht, dann resultirt Folgendes: 1. die typischen Elemente stehen etwas abseits[1]) vom Grundcharakter der betreffenden Gruppe, so zwar, *dass das Lithium grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der alkalischen Erden besitzt,*[2]) *das Beryllium mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium weitgehende Analogien aufweist;* die Eigenschaften dieser typischen Elemente erscheinen also nach Rechts verschoben. 2. Zerfällt jede der Gruppen I. bis VII. dadurch in zwei Untergruppen,[3]) *weil stets*

[1]) Auf die Thatsache, dass die typischen Elemente, d. h. die Elemente von kleinstem Atom-Gewicht, auch in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit mit die grössten Abweichungen zeigen, hat schon vor längerer Zeit Brauner aufmerksam gemacht. Die Atomwärme der typischen Elemente beträgt:

Li = 6.6, Be = 3.7, B = 2.8, C = 1.8, N = 5.3, O = 4, Fl = 5.

Doch auch diese Abweichungen stehen in periodischer Abhängigkeit von den Atom-Gewichten:

Na = 6.7, Mg = 6.1, Al = 5.8, Si = 4.6, P = 5.9, S = 5.7, Cl = 5.9.

Die Zusammenstellung lässt zugleich erkennen, dass es in der Mitte der zwei kleinen Perioden befindliche Elemente von kleinem Atom-Gewicht und metalloïden Charakter sind, welche von dem Dulong-Petit'schen Gesetze abweichen; cf. pag. 17, Anm. 1.

[2]) Umgekehrt besitzt von den alkalischen Erden das Baryum, als Element von höchstem Atom-Gewicht, eine grosse Aehnlichkeit mit den Alkalien, worauf später noch ausführlich zurückgekommen wird.

[3]) Auch der Umstand, dass die Valenz in den Sauerstoff-Verbindungen der grossen Perioden eine doppelte Periodicität zeigt:

I	II	III	IV	V	VI	VII
K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	Vd_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
			VI	III	II	
			FeO_3	Ni_2O_3	CoO	
		I	II	III	IV	V	VI	VII
		Cu_2O	ZnO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7

die Elemente der paaren Reihen und die Elemente der unpaaren Reihen die wahren Atom-Analoga darstellen: K, Rb, Cs — Ca, Sr, Ba — Mg, Zn, Cd — As, Sb, Bi — S, Se, Te — Cl, Br, I — u. a. hatte man ja schon lange als Glieder von sogenannten „natürlichen Familien" — cf. pag. 19, Anm. 1 — zusammengefasst. Und in der ersten Gruppe z. B. ist die Analogie zwischen K, Rb; Cs, den Elementen der paaren Reihen, eine vollständige, wogegen beim Natrium auch analytisch bedeutende Unterschiede von den übrigen Alkalimetallen zu Tage treten. Das Natrium seinerseits ist der Typus der Elemente der unpaaren Reihen in der ersten Gruppe; an dasselbe schliesst sich, durch den Isomorphismus[1])

zwingt zu einer Theilung der Gruppen I. bis VII. in je zwei Untergruppen. Denn in Folge davon sind die sieben ersten und sieben letzten Glieder der beiden grossen Perioden in ihren Eigenschaften resp. Verbindungen einander ähnlich, wie es die Anordnung der Elemente in der Tabelle des Systems, pag. 28/29 erkenntlich macht.

[1]) Unter Isomorphismus versteht man die zuerst von Mitscherlich 1819 nachgewiesene Erscheinung, dass die Krystallform chemisch analog zusammengesetzter Körper vollkommen oder nahezu übereinstimmt; ein wesentliches Merkmal isomorpher Substanzen wird darin erblickt; dass dieselben zusammen krystallisiren oder, wie man sich ausdrückt, isomorphe Mischungen zu bilden vermögen.

Indem also analog constituirte Verbiudungen in gleichen oder fast gleichen Formen krystallisiren, liegt der Gedanke nahe, dass solche Gewichtsmengen der Elemente, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten, als mit den Atom-Gewichten übereinstimmend betrachtet werden können. Daher lässt sich auch der Isomorphismus zur Bestimmung von Atom-Gewichten verwenden. Zu diesem Zweck dient jedoch der Isomorphismus nur in wenigen Fällen, und zwar schon desshalb, weil die Schlüsse, die er zu ziehen gestattet, nicht immer den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Es krystallisiren z. B. Ammoniumzinnchlorid und Ammoniumplatinchlorid beide in regulären Octaëdern, obwohl Zinn und Platin, abgesehen von der beiderseitigen Vierwerthigkeit, keine Analogien aufweisen. Ausserdem ist der dimorphe, kohlensaure Kalk — Dimorphie nennt man die Eigenschaft eines Körpers, in zwei verschiedenen Krystallsystemen aufzutreten — in der Form des hexagonal-rhomboëdrischen Kalkspathes isomorph mit dem Natronsalpeter und in der Form des rhombischen Arragonits isomorph mit Kalisalpeter.

Was die Krystallformen anbetrifft, so werden alle krystallisirenden Körper je nach den an ihren Krystallen auftretenden Symmetrieverhältnissen einem der sechs Krystallsysteme zugetheilt. Man unterscheidet: I. das reguläre oder tesserale System, mit

seiner Salze mit denen des Silbers und Kupferoxyduls verknüpft, die Kupfergruppe an. Uebrigens stimmen die typischen Elemente in ihren Eigenschaften ebenfalls mehr

---

drei Haupt-Symmetrie-Ebenen und sechs Symmetrie-Ebenen. Die drei Axen des Systems sind alle gleich lang und stehen aufeinander senkrecht. Denkt man sich durch die Endpunkte der Axen Ebenen gelegt, dann entsteht eine von acht gleichseitigen Dreiecken umschlossene Form: das reguläre Octaëder. Derartige bekanntere Formen sind noch der Würfel oder das Hexaëder, das Dodekaëder, der Pyramidenwürfel oder Tetrakishexaëder und der Achtundvierzigflächner oder Hexakisoctaëder, in welcher Form gewöhnlich der Diamant krystallisirt. Ausser diesen einfachen Formen mit voller Flächenzahl, welche daher auch holoëdrische heissen, existiren auch Formen, an welchen nur die Hälfte der möglichen Flächen vorkommen: die hemiëdrischen Formen. So ist z. B. das Tetraëder eine hemiëdrische Form des Octaëders; von jeder holoëdrischen Krystallform leiten sich zwei hemiëdrische Formen ab, die entweder congruent oder symmetrisch sind; in letzterem Falle lassen sich die beiden hemiëdrischen Formen auf keine Weise zur Deckung bringen, da sie sich verhalten, wie ein Spiegelbild zum anderen, und werden enantiomorphe Formen genannt. — II. Das hexagonale System, mit einer Haupt-Symmetrie-Ebene und sechs Symmetrie-Ebenen, besitzt drei unter einem Winkel von 60° sich schneidende Nebenaxen, welche in einer Ebene liegen und gleich lang sind, während die längere oder kürzere Hauptaxe auf diesen senkrecht steht. Die Grundform ist die hexagonale Pyramide, welche von zwölf congruenten gleichschenkeligen Dreiecken begrenzt wird Sehr wichtig im hexagonalen System ist die rhomboëdrische Hemiëdrie: durch Verschwinden abwechselnder Flächen der hexagonalen Pyramide erhält man das hexagonale Rhomboëder, welches von sechs congruenten Rhomben umschlossen wird. — III. Das quadratische oder tetragonale System, mit einer Haupt-Symmetrie-Ebene und vier Symmetrie-Ebenen, ist ausgezeichnet durch drei aufeinander senkrecht stehende Axen, von welchen zwei in einer Ebene liegen und gleich lang sind; die dritte längere oder kürzere Verticalaxe wird gewöhnlich als Hauptaxe gewählt. Grundform ist die tetragonale Pyramide; sie wird begrenzt vou acht gleichschenkeligen Dreiecken, die je nach der Länge der Verticalaxe stumpf- oder spitzwinkelig sind. In der pyramidalen Hemiëdrie dieses Systems krystallisiren Scheelit, Scheelbleispath und Wulfenit. — IV. Das rhombische System besitzt drei aufeinander senkrechte, ungleichwerthige Symmetrie-Ebenen; die drei unter einem Winkel von 90° sich schneidenden Axen sind alle verschieden lang; hat man eine der Axen als Hauptaxe gewählt, so nennt man die längere der beiden andern Makro-Axe, die kürzere aber Brachy-Axe. Grundform ist die rhombische Pyramide; diese liefert als einzig mögliche hemiëdrische Formen zwei enantiomorphe, rhombische Sphenoïde. — V. Das monokline

mit den rechts stehenden Gliedern der unpaaren Reihen überein: *das Lithium ist dem Natrium ähnlicher als dem Kalium,*[1]) *das Beryllium kommt der Magnesium-, das Bor der Aluminium-, der Kohlenstoff den Elementen der Silicium-, der Stickstoff jenen der Phosphor-, der Sauerstoff den Elementen der Schwefel-, das Fluor der Chlor-Gruppe nahe.* Alle diese Verhältnisse finden in der beifolgenden Tabelle des periodischen Systems klaren Ausdruck.

(Siehe Tabelle S. 28 u. 29.)

Die Eintheilung der Elemente in acht Gruppen ergab sich also einerseits aus der *Periodicität der Valenz,* andererseits *aus der Zusammensetzung der Oxyde und Hydrüre, indem der Sauerstoff-Gehalt der Oxyde von der ersten bis zur achten Gruppe regelmässig wächst, der Wasserstoff-Gehalt der Hydrüre dagegen von der vierten bis zur siebenten Gruppe ebenso regelmässig abnimmt.*[2]) In den einzelnen

---

oder monosymmetrische System hat nur noch eine Symmetrie-Ebene; die drei Axen sind ungleich lang, eine ist schiefwinkelig, zwei derselben stehen aufeinander senkrecht, nämlich die die Symmetrie-Ebene unter 90° schneidende Ortho- oder Symmetrie-Axe und die Vertical-Axe, während die dritte nach vorne geneigte Axe Klino-Axe genannt wird. Die Grundform besteht wegen der obwaltenden Symmetrie aus zwei Hemipyramiden, welche ihrerseits wieder von aus zwei parallelen Flächenpaaren gebildeten prismatischen Formen aufgebaut sind. — VI. Das trikline oder asymmetrische System besitzt keine Symmetrie-Ebene mehr; die drei Axen stehen alle schiefwinkelig zu einander. Da keine Symmetrie-Ebene vorhanden, bildet jedes parallele Flächenpaar eine Krystallform für sich, so dass die trikline Pyramide, wenn diese Benenung gestattet ist, aus vier verschiedenen Krystallformen sich zusammensetzt.

[1]) Analytisch unterscheidet sich das Natrium vom Kalium hauptsächlich durch die Löslichkeit des Natriumplatinchlorids in ätherhaltigem Alkohol, in welchem das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist. Analog dem Natrium verhält sich nun das Lithium, indem auch das Lithiumplatinchlorid in ätherhaltigem Alkohol sich auflöslich erweist.

[2]) Diese beiden Eintheilungsprincipien führen vor Allem auch dazu, die Elemente der achten Gruppe von den übrigen auszuscheiden, indem sich jene den beiden Principien nicht mehr unterordnen. Nur für Os und Ru lässt sich aus den höchsten Oxyden, OsO_4 resp. RuO_4, direct die Zugehörigkeit zur achten Gruppe des Systems ableiten; das Gleiche folgt für Pd aus dem Palladiumwasserstoff, Pd_2H.

Das periodische

Gruppen	I	II	III	IV
Verbindungs-Formeln	I RX[1]) I R^2O	II RX_2 II $R_2O_2 = 2RO$	III RX_3 III R_2O_3	IV RH_4 IV $R_2O_4 = 2RO_2$
Reihen 1.	H 1			
2.	Li 7.0	Be 9.1	B 11.0	C 12.0
3.	Na 23 0	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.0
4.	K 39.0	Ca 39.9	Sc 44.0	Ti 48.0
5.	Cu 63.1	Zn 65.2	Ga 69.8	Ge 72.3
6.	Rb 85.2	Sr 87.3	Y 89.5	Zr 90.5
7.	Ag 107.7	Cd 111.8	In 113.5	Sn 119.0
8.	Cs 132.5	Ba 136.7	La 138.5	Ce 141.1
9.			Er 169?	
10.			Yb 172.7	
11.	Au 196.7	Hg 199.7	Tl 203.6	Pb 206.4
12.				Th 232.5

[1]) R bedeutet Element, X ein einwerthiges Halogen, wie z. B. Cl. — Die Reihe 2 bildet die erste Periode, die Reihe 3 die zweite, die Reihen 4 und 5 ergeben die dritte, die Reihen 6 und 7 die

System der Elemente.

V	VI	VII	VIII
III R H_3 V $R_2 O_5$	II R H_2 VI $R_2 O_6 = 2 R O_3$	I R H VII $R_2 O_7$	$(R_2 H)$ VIII $(R_2 O_8 = 2 R O_4)$
N 14.0	O 16.0	Fl 19.0	
P 31.0	S 32.0	Cl 35.4	
Vd 51.1	Cr 52.2	Mn 54.9	Fe 55.9 Ni 58.5 Co 58.7
As 74.8	Se 78.9	Br 79.8	
Nb 94.0	Mo 95.6		Ru 103.5 Rh 104.1 Pd 105.6
Sb 120.0	Te 124.7	J 126.5	
Di 146.0			
Ta 182.3	Wo 183.5		Os 190.5 Ir 192.6 Pt 194.5
Bi 207.5			
	Ur 239.0		

vierte und die Reihen 8, 9, 10, 11 zusammen wahrscheinlich die fünfte Periode.

Gruppen I bis VII, wurde eine Zerlegung derselben in je zwei Untergruppen zur Nothwendigkeit, da die Elemente der paaren und unpaaren Reihen, d. h. die die Verticalreihen bildenden Elemente in ihren Eigenschaften sich am nächsten stehen, und auch die *doppelte Periodicität der Valenz* in den grossen Perioden — cf. pag. 24, Anm. 3 — zu dieser Zweitheilung hinführte.

Abgesehen von den typischen Elementen — Reihe 2, welche als solche mit der Zweitheilung der sieben Hauptgruppen in Untergruppen nichts zu thun haben, zeigt sich zwischen den paaren und unpaaren Reihen ein tiefgreifender Unterschied darin, *dass nur die Elemente der unpaaren Reihen mit Wasserstoff flüchtige Verbindungen zu bilden im Stande sind.* Gehen die Elemente der paaren Reihen mit Wasserstoff überhaupt Verbindungen ein, *so sind dieselben nicht flüchtig.* Ausserdem geben mehrere Elemente der unpaaren Reihen, die metallischer Natur und von denen desshalb direct keine Wasserstoffverbindungen darstellbar sind, *flüchtige Verbindungen mit einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen,*[1]) welche letztere fast die gleiche chemische Function wie

---

[1]) Derartige Verbindungen sind:

$\overset{II}{Mg}(\overset{I}{CH_3})_2$, $\overset{II}{Zn}(\overset{I}{CH_3})_2$, $\overset{II}{Hg}(\overset{I}{CH_3})_2$, $\overset{III}{Al}(\overset{I}{CH_3})_3$, $\overset{IV}{Sn}(\overset{I}{CH_3})_4$, $\overset{IV}{Pb}(\overset{I}{CH_3})_4$, $\overset{III}{Bi}(\overset{I}{CH_3})_3$

Es ist sehr wichtig, dass in diesen sog. metallorganischen Verbindungen und in den Verbindungen anderer Elemente mit einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen die Elemente ebenso, wie in den Wasserstoffverbindungen eine constante Valenz besitzen; die Wasserstoffwerthigkeit ist also constant. In den Chloriden zeigen die Elemente häufig verschiedene Werthigkeit —

$\overset{III}{P}\overset{V}{Cl_5}$; $\overset{III}{P}\overset{V}{Cl_5}$; $\overset{III}{Sb}\overset{I}{Cl_3}$, $\overset{V}{Sb}\overset{I}{Cl_5}$. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass in den ohne Zersetzung flüchtigen Chloriden die Valenz ebenfalls constant ist und dann mit der Wasserstoff-Werthigkeit übereinstimmt: $\overset{V}{P}\overset{I}{Cl_5}$ und $\overset{V}{Sb}\overset{I}{Cl_5}$ dissociiren beim Erhitzen, wogegen $\overset{III}{P}\overset{I}{Cl_3}$ und $\overset{III}{Sb}\overset{I}{Cl_3}$ ohne Zersetzung flüchtig sind; daher ist in den beiden Chloriden die Valenz von P und Sb die gleiche, wie in $\overset{III}{P}\overset{I}{H_3}$ und $\overset{III}{Sb}\overset{I}{H_3}$. Analog der Halogen-Werthigkeit ist auch die Sauerstoff-Werthigkeit eine wechselnde:

$\overset{III}{P_2}\overset{II}{O_3}$, $\overset{V}{P_2}\overset{II}{O_5}$, $\overset{III}{Sb_2}\overset{II}{O_3}$, $\overset{V}{Sb_2}\overset{II}{O_5}$; cf. pag. 14, Anm. 3.

Wasserstoff besitzen. *Die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Wasserstoffverbindungen ist jedoch ausnahmslos vorhanden bei allen Metalloïden,*[1]) so dass im periodischen System das Verhältniss zwischen Metalloïden und Metallen besonders deutlich sich darstellt: In der ersten Periode sind fünf Metalloïde — B, C, N, O, Fl, in der zweiten nur vier — Si, P, S, Cl, in der dritten drei — As, Se, Br, in der vierten ebenfalls nur drei — Sb, Te, J;[2]) weitere Metalloïde gibt es nicht. Hieraus folgt, dass 1. *die elektronegativen Metalloïde jeweils das Ende einer Periode einnehmen, während die stark elektropositiven Alkalimetalle am Anfang der Perioden stehen;* von Gruppe zu Gruppe findet dann mehr und mehr eine Abschwächung des Metallcharakters und ein Uebergang zum metalloïden Habitus statt. — 2. *Mit der Zunahme des Atom-Gewichtes wächst auch der metallische Charakter der Elemente,*[3]) was am deutlichsten in den Verticalreihen, z. B. in der fünften Gruppe — Stickstoff ist metalloïd und gasförmig, Wismuth vollkommen Metall — erkennbar wird.

In hohem Masse ergibt sich also der Gesammtcharakter eines Elementes aus seiner Stellung im periodischen System, die ihrerseits wieder durch das Atom-Gewicht des betreffenden Elementes bestimmt wird. Umgekehrt

---

[1]) Vgl. Anm. 1, pag. 20.

[2]) Zieht man daher eine Linie vom Bor bis zum Wolfram, so besitzen die Elemente der ersten sieben Gruppen, die rechts der Linie liegen, einen mehr sauren, metalloïden, diejenigen, welche links der Linie liegen, basischen, metallischen Charakter; die in der Nähe der Linie befindlichen Elemente bilden den Uebergang von den Metallen zu den Metalloïden: Antimon ist eigentlich ein metalloïdähnliches Metall, Tellur ein metallähnliches Metalloid.

[3]) Diese Zunahme des metallischen Charakters ist in jeder Gruppe vorhanden, nur findet sie in den einzelnen Gruppen verschiedenen Ausdruck. Bei den elektropositiven Alkalimetallen der I. Gruppe zeigt sich dies an der Zunahme der Basicität mit steigendem Atomgewicht: das Cäsium ist der elektropositivste aller bekannten Körper. Es hängt also die Zunahme des metallischen Charakters zusammen mit einer Zunahme der Basicität. Sogar bei den elektronegativen Elementen der VII. Gruppe kommt letzteres noch zum Vorschein, indem sich der metalloïde Charakter vom Chlor, 35.4, bis zum Jod, 126.5, ganz bedeutend abschwächt, was auch mit der Thatsache, dass die rhombischen Tafeln des sublimirten Jodes starken Metallglanz aufweisen, übereinstimmt.

ist es demnach möglich, aus den Eigenschaften eines Elementes zu schliessen auf seine Stellung im Systeme, wodurch man, sich stützend auf diejenigen Elemente, deren Stellung im Bau des Systems unzweifelhaft feststeht, *zu einer Bestimmung des Atom-Gewichtes auf rein chemischer Basis gelangt.* Zudem lassen sich, wie Mendelejeff gezeigt hat,[1]) die Atom-Gewichte der Elemente aus ihren angrenzenden Analogen auf einfache Weise berechnen: $Be = \frac{Li + B}{2} = \frac{7 + 11}{2} = 9$; $Sc = \frac{Ca + Ti}{2} = \frac{40 + 48}{2} = 44$; $Ga = \frac{Al + In}{2} = \frac{27 + 113.5}{2} = 70.2$, $Ge = \frac{Si + Sn}{2} = \frac{28 + 118}{2} = 73$[2]) u. s. f., so dass der angenäherte Zahlenwerth eines Atom-Gewichtes leicht gefunden werden kann, selbst wenn, wie im Falle des Scandiums, Galliums und Germaniums, ein Element noch gar nicht bekannt ist.

Zur Zeit der Aufstellung des periodischen Systems waren nämlich die genannten drei Elemente noch vollkommen unbekannt, und Mendelejeff schlug vor, um keine neuen Benennungen einzuführen, die Namen dadurch von dem Atomanalogon der Elemente abzuleiten, dass die sanskritischen Zahlwörter eka, dwi, tri, tschatur

---

[1]) Auch Loth. Meyer hat darauf hingewiesen, dass man das periodische System dazu benützen könne, weniger genau bestimmte Atomgewichte zu corrigiren, die Atom-Gewichte ungenügend untersuchter Elemente zu bestimmen und die Existenz unbekannter Elemente, sowie deren Eigenschaften vorauszusagen. Vgl. über die Geschichte des periodischen Systems: Loth. Meyer, Ber. 1880. 259 und Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, 1891. 683. 692.

[2]) Der genaue Zahlenwerth eines Atom-Gewichtes ergibt sich fast einzig und allein aus der mit möglichster Sorgfalt ausgeführten quantitativen Analyse oder Synthese irgend einer Verbindung (gewöhnlich Oxyd, Chlorid u. s. f.) des betreffenden Elementes. Abzusehen ist dabei von den gasförmigen Elementen, deren Atom-Gewichte durch Bestimmung ihres specifischen Gewichtes erhalten werden; auch gestattet ein von Nilson und Pettersen construirter Apparat eine sehr genaue Bestimmung der Dampfdichte von bei hoher Temperatur vergasten Verbindungen, während für gewöhnlich die Dampfdichtebestimmungen nur annähernde Werthe des Atom-Gewichtes liefern.

beigefügt werden. Die drei Elemente erhalten daher die Namen: Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium.

Ueber das Ekaaluminium machte Mendelejeff 1869[1]) folgende Angaben: In seinen Eigenschaften steht es in der Mitte zwischen Zink und Ekasilicium einerseits, und zwischen Aluminium und Indium andererseits; es bildet, III wie letztere ein Sesquioxyd, R_2O_3; sein Atom-Gewicht ist etwa 70, sein specifisches Gewicht ungefähr 6 und sein Atomvolum annähernd 11.5.[2])

Diese Voraussetzungen haben sich glänzend erfüllt; das Ekaaluminium erwies sich als das von Lecoq de Boisbaudran 1875 entdeckte Gallium, welches das Atom-Gewicht 69.8, das specifische Gewicht 5.9 und demnach das Atomvolum 11.8 besitzt. Und, im Laufe der Zeit, wurden die weiteren Voraussagungen Mendelejeff's über das Ekabor, welches Nilson 1879 in den seltenen Erden des Euxenits und Gadolinits auffand und Scandium nannte, sowie über das Ekasilicium — das von Cl. Winkler 1885 in dem Freiberger Minerale Argyrodit entdeckte Germanium, in ganz der gleichen Weise bestätigt.

Es leuchtet natürlich ein, *dass analog auch die Atom-Gewichte ungenügend untersuchter Elemente angenähert bestimmt*, resp. *weniger genau ermittelte Atom-Gewichte*

---

[1]) Vgl. Ann. 1872. Suppl. 8. 133.

[2]) Selbstverständlich gelten die einfachen Gleichungen, wie $Ga = \frac{Al + In}{2}$ nicht allein in Bezug auf das Atomgewicht, sondern auch für alle diese drei Elemente charakterisirenden Zahlenwerthe, physikalische und chemische Eigenschaften. Noch genauere Resultate liefert natürlich die Gleichung $Ga = \frac{Al+In+Zn+Ge,}{4}$ welche auch Mendelejeff benützt hat. Mit letzterer Gleichung findet man z. B. das specifische Gewicht des **Ga** zu **5.69**, da das spec. Gewicht von Al = 2.67, von In = 7.42, von Zn = 7.20 und von Ge = 5.47 ist; denn es folgt specifisches Gewicht von

$$Ga = \frac{2.67 + 7.42 + 7.20 + 5.47}{4} = \frac{22.76}{4} = 5.69,$$

während Lecoq dasselbe zu 5.9 bestimmte. Solcherweise ist es also möglich, die Eigenschaften eines unbekannten Elementes vorauszusagen.

mit Hülfe des Systems corrigirt werden können; zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Im System nimmt das Beryllium den Platz zwischen Lithium und Bor ein und besitzt das Atom-Gewicht 9, entsprechend der oben erwähnten Gleichung, $\frac{Li(7)+B(11)}{2} = \overset{II}{Be} = 9$. Vor der Aufstellung des Systemes wurde aber das Beryllium wegen seiner mannigfachen Analogie mit Aluminium stets als dreiwerthig betrachtet, in welchem Falle ihm das Atom-Gewicht $13.5 = \overset{III}{Be}$ zukäme. Dieser Werth passt nun gar nicht in das System, da zwischen $\overset{IV}{C} = 12$ und $\overset{V}{N} = 14$ keine Lücke vorhanden ist. Die um die Valenz des Berylliums daraufhin entstandene und lang andauernde Controverse wurde schliesslich von Nilson durch genaue Bestimmung der Dampfdichte des Chlorberylliums zu Gunsten der Zweiwerthigkeit des Berylliums entschieden und somit ein neuer Beweis beigebracht für die Richtigkeit der Folgerungen, die sich aus dem periodischen Systeme ableiten.

Dann veranlasste eine gewisse Aehnlichkeit des Indiums mit dem Zink früher, ersteres als zweiwerthiges Metall vom Atom-Gewicht 75.6 aufzufassen. Das periodische System fordert jedoch die Dreiwerthigkeit des Indiums und daher ein Atom-Gewicht von 113.5, welches letztere durch die von Bunsen ausgeführte Bestimmung der specifischen Wärme des Indiums = 0.057 bestätigt wurde.

Ferner war das Atom-Gewicht des Molybdäns von einigen Autoren zu Mo = 96 und von andern zu Mo = 92, in runden Zahlen, gefunden worden. Letzteres ist unmöglich, weil sonst Molybdän vor das Niob und in die Nähe von Elementen zu stellen wäre, mit denen es keine Analogie aufweist. Die neueren Bestimmungen von Liechti haben nun das Atom-Gewicht, $\overset{VI}{Mo} = 95.6$, ergeben.

Für das Uran hatte man zuerst das Atom-Gewicht 60 angenommen, das später verdoppelt wurde, um hierdurch einige Analogieen mit den Metallen der Eisengruppe zum Ausdruck zu bringen. Beide Zahlen, Ur = 60 und Ur = 120,

sind aber nicht mit dem specifischen Gewichte des Urans = 18.4 vereinbar, noch bezeichnen sie zu den Eigenschaften des Urans passende Plätze im System. Mit dem von letzterem vorausgesehenen Atom-Gewichte, $\overset{VI}{Ur} = 240$, reiht sich Uran jetzt ganz ungezwungen in die Chromgruppe ein. Cl. Zimmermann erhielt durch Bestimmungen der specifischen Wärme des Urans einen jener Zahl nahekommenden Werth, nämlich $\overset{VI}{Ur} = 239.0$, so dass der aus dem periodischen System gezogene Schluss über die Grösse des Atomwerthes von Uran sich wiederum als richtig erwies.

Auch musste, um den Forderungen des Systems zu genügen, Tellur ein kleineres Atomgewicht als 128 (frühere Bestimmungen) besitzen, indem es als Atomanalogon des Schwefels und Selens nur den Platz in der sechsten Gruppe vor Jod (126.5) einnehmen kann. Damit übereinstimmend, lieferten bei 1380° ausgeführte Dampfdichte-Bestimmungen des Tellurs einen nahe bei 125 liegenden Werth.

Schliesslich verlangt das periodische System in der Gruppe der Platinmetalle die Reihenfolge

$$Os < Ir < Pt,$$

obwohl zur Zeit der Aufstellung des Systemes die Atomwerthe, Os = 198.6, Ir = 196.7, Pt = 196.7 resp. 197.4, bekannt waren. In der That fand K. Seubert bei einer Revision der Atom-Gewichte dieser drei Elemente die gleiche Reihenfolge

$$Os = 190.5,\ Ir = 192.6,\ Pt = 194.5.$$

Das auf die Grösse der Atom-Gewichte gegründete periodische System der Elemente[1]) bildet, wie wir

[1]) Die Thatsache, dass die Eigenschaften der Elemente Functionen ihrer Atom-Gewichte sind, legt den Gedanken nahe, die einzelnen Elemente als Condensationen ein und derselben Urmaterie aufzufassen. Eine ähnliche Ansicht, nach welcher Wasserstoff, das Element mit kleinstem Atom-Gewicht, der einzig einfache Körper sei, und die Atom-Gewichte aller anderen Elemente ganze Vielfache vom Wasserstoff wären, hat 1815 Prout ausgesprochen. Diese Hypothese konnte jedoch nicht aufrecht erhalten werden, und besonders J.-S. Stas zeigte durch viele, mit grösster Sorgfalt ausgeführte Atom-Gewichtsbestimmungen,

gesehen haben, eine Grundlage für die Lehre von der chemischen Verwandtschaft, zu deren Vervollkommnung es auch künftighin in weitgehendster Weise beitragen wird. Besonders sind es die Valenz-Verhältnisse der Elemente, welche in dem Systeme klar zum Ausdruck gelangen, und vor Allem hat das System gezeigt, wie wichtig es ist, *die Atom-Gewichte der Elemente in möglichster Schärfe zu bestimmen*, denn erst, wenn letzteres geschehen, können wir die ihnen zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit in vollem Umfang erkennen.

Durch die vielen Analogien, welche das periodische System zwischen den einzelnen Elementen der gleichen Gruppe auffinden lässt, erlaubt dieses, die anorganische Chemie in derselben Uebersichtlichkeit zur Darstellung zu bringen, wie es mit dem früher vollkommener ausgebildeten System der organischen Chemie schon lange der Fall war. Es soll daher in Folgendem das periodische System der Elemente als Richtschnur dienen. Nach einer kurzen Uebersicht über den Gesammtcharakter einer Gruppe werden die zugehörenden Elemente abgehandelt, beim Kohlenstoff jedoch nur dessen Sauerstoff-, sowie die Cyan-Verbindungen genauer besprochen und dann die übrigen Kohlenstoff-Verbindungen, deren Geschichte ja eine sehr umfangreiche ist, in einem besonderen Kapitel »Organische Chemie«[1]) zusammengestellt.

---

dass die Atom-Gewichte der Elemente sich nicht auf einfache Weise von H=1 ableiten lassen. Da aber den Atomen jetzt schon bestimmte Schwingungen zugeschrieben werden, erscheint es immerhin nicht ausgeschlossen, dass die verschiedenen Elemente, d. h. die verschiedenen Arten von Materie lediglich verschiedene Schwingungserscheinungen der gleichen Urmaterie oder »Aetherwirbel« vorstellen.

[1]) Ein wesentlicher Unterschied zwischen »anorganischer Chemie« (Mineralchemie) und »organischer Chemie« (Pflanzen- und Thierchemie) wird nicht mehr angenommen, und mit der Synthese des Harnstoffs durch Wöhler 1828 fiel die letzte Scheidewand, welche früher beide Gebiete der Chemie willkürlich getrennt hatte; die Annahme einer besonderen »Lebenskraft«, die allein die Producte im Thier- und Pflanzenkörper hervorbringe, war hinfällig geworden, indem man erkannte, dass die Bildung resp. Zersetzung aller chemischen Substanzen den gleichen Gesetzen folgt. — Für gewöhnlich wird das Gesammtgebiet der Chemie eingetheilt in wissenschaftliche und angewandte Chemie. Die wissenschaftliche Chemie zerfällt wieder in allgemeine

Anorganische Chemie.

In den Entwickelungsphasen der wissenschaftlichen Chemie war schon seit längerer Zeit die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle — cf. pag. 20, Anm. 1 — unsicher geworden, weshalb es richtiger und am geeignetsten erschien, die Elemente nach den aus ihrem chemischen Verhalten sich ergebenden Analogien in einzelne natürliche Gruppen einzutheilen, eine Classification, welche in dem periodischen Systeme der Elemente — cf. pag. 19 ff. — einen epochemachenden Abschluss fand.

Dieses »natürliche« System wurde denn auch als Grundlage der folgenden Betrachtungen gewählt. Zu dessen I. Gruppe gehören, wie die Tabelle pag. 28/29 zeigt, die Elemente:

1. Wasserstoff,
2. Lithium,
3. Natrium,
4. Kalium,
5. Kupfer,
6. Rubidium,
7. Silber,
8. Cäsium,
11. Gold.[1])

---

oder theoretische Chemie und specielle Chemie, die ihrerseits in die zwei Unterabtheilungen anorganische und organische Chemie zerlegt wird. Je nach der Anwendung der Chemie als Hilfswissenschaft für einzelne Disciplinen theilt man die angewandte Chemie ein in Agrikulturchemie, Nahrungsmittelchemie, pharmaceutische, physiologische, technische Chemie u. s. f.

[1]) Die vor dem Namen der Elemente stehenden Zahlen bedeuten die Reihen des periodischen Systems: die Reihe 1. bildet der Wasserstoff für sich; die Reihe 2. enthält die typischen Elemente; die Reihen 4. 6. 8. 10. 12. heissen paare, die Reihen 3. 5. 7. 9. 11. unpaare.

Der Wasserstoff, das Element mit kleinstem Atom-Gewicht, stimmt mit den übrigen Elementen der I. Gruppe
I
insofern überein, als er gleich ihnen das Oxyd, R_2O, nämlich H_2O, Wasser zu bilden vermag. Seine Stellung, extra ordinem des Systems, ist schon dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoff die Reihe 1 ganz allein einnimmt. Dasselbe kommt in seinen Eigenschaften zum Vorschein, denn eigentlich bildet der Wasserstoff gleichsam den Typus aller Elemente, indem er, den metalloïden und metallischen Charakter in sich vereinigend, trotz seines gasförmigen Zustandes in seinen chemischen Eigenschaften den Metallen nahe steht. Daher soll dieses Element für sich besprochen werden.

Wasserstoff.

H = 1.

Der Wasserstoff oder Hydrogenium[1]) ist ein Gas und kommt auf der Erdoberfläche nur selten in freiem Zustande vor, so in kleinen Mengen in Exhalationen der Vulkane, in den Höhlen von Petroleumlagern, als mineralischer »Einschluss« in dem Steinsalz von Wielička (Galizien) und dem Meteoreisen von Lenarto, ferner ist er als Zersetzungsproduct organischer Substanzen in den Darmgasen der Menschen und einiger Thiere beobachtet worden. In bedeutenden Mengen findet er sich dagegen in der Photosphäre der Sonne d. h. der den glühenden Sonnenkern umgebenden Gasmasse und auf anderen Fixsternen — cf. pag. 6, Anm. 1 f. Mit Sauerstoff vereinigt sich der Wasserstoff zu Wasser, welches fast drei Viertheile jedes organisirten Gebildes, sowie überhaupt der ganzen Erde ausmacht; fast alle organischen Substanzen enthalten Wasserstoff chemisch gebunden, ebenso viele anorganische Körper.

---

[1]) Den Wasserstoff kannte schon Paracelsus (16. Jahrhundert); 1766 untersuchte ihn Cavendish genauer und gab ihm als »eigenthümliche Luftart« den Namen »brennbare Luft«, aber erst Lavoisier wies 1783 nach, dass der Wasserstoff ein Bestandtheil des Wassers und letzteres eine Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ist.

Darstellung. Aus dem Wasser lässt sich Wasserstoff gewinnen 1. durch Elektrolyse — cf. pag. 12[1]) —, 2. durch Einwirkung von metallischem Natrium,[2]) 3. durch Ueberleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen.[3]) Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$1.\ H_2O = H_2 + O.^{4})$$

Es scheidet sich der Wasserstoff am negativen Pol, der Kathode, der Sauerstoff dagegen am positiven Pol, der Anode, ab, und zwar ist das Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs gerade doppelt so gross, als das des Sauerstoffs.

$$2.\ H_2 \left| \overline{O + Na_2} \right| = Na_2O + H_2;$$

das gebildete Natriumoxyd löst sich im überschüssigen Wasser sofort auf zu Aetznatron, *Natriumhydroxyd:*

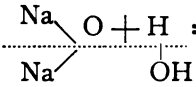
---

[1]) Die Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist ein complicirterer Vorgang, als die einfache Gleichung es wiedergibt, da dieselbe nur die Endprodukte berücksichtigt; es entstehen hierbei ausser Wasserstoff und Sauerstoff noch Ozon (gegen 1 Proc.), Schwefelheptoxyd und Wasserstoffsuperoxyd (vergleiche diese).

[2]) Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, alle übrigen Metalle nur bei höherer Temperatur.

[3]) Die Reaction tritt ein in Folge der Dissociation des Wasserdampfes — vgl. pag. 54, Anm. 1 und pag. 58, Anm. 5.

[4]) Es soll daran erinnert werden, dass die Formel H_2O Folgendes zum Ausdruck bringt: 1. Es sind mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff 2 Gewichtstheile Wasserstoff chemisch vereinigt zu Wasser; 2. daher ist das Molekulargewicht des Wassers $= 16 + 2 = 18$, bezogen auf $H = 1$; 3. Es haben sich 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff vereinigt zu 2 Volumina Wasserdampf, weshalb das Molekül H_2O im Gaszustand den gleichen Raum einnimmt, wie 2 Volumina Wasserstoff $= 2$; 4. daraus folgt für die Dampfdichte des Wasserdampfes der Werth $9 = \frac{18}{2}$; 5. Es ist, wenn H als einwerthig angenommen wird, O zweiwerthig, da er zwei Atome H zu binden vermag. — Die obige Gleichung sagt aus: Es zerfallen 18 Gewichtstheile Wasser in 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 2 Gewichtstheile Wasserstoff.



3. $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 8\,H$;[2])

es entsteht hierbei das schwarze Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, welches in der Natur als Magneteisenstein vorkommt.

Im Laboratorium stellt man den Wasserstoff dar durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink und benützt dazu gewöhnlich den bequemen

---

[1]) Die Formel Na_2O nennt man eine empirische Formel, weil sie nur die Zusammensetzung des Natriumoxydes angibt. Werden bei der Formulirung auch die Valenzverhältnisse berücksichtigt, so gelangt man zu den rationellen Formeln, welche auch Constitutions- oder Structur-Formeln genannt werden: $Na — \overset{II}{O} — Na$ d. h. der zweiwerthige O bindet zwei einwerthige Atome Na, so dass die Affinitätseinheiten gegenseitig gesättigt erscheinen. Natürlich gibt eine derartige Structur-Formel nur ein Bild, welches die Zersetzungen und Umlagerungen der Moleküle auf einfache Weise veranschaulicht; sie sagt aber nichts aus über die wirkliche Lagerung der Atome im Raum, von der wir sehr wenig wissen. Die Structur-Formeln sind gewissermassen eine der letzten Consequenzen der der modernen Chemie zu Grunde liegenden atomistischen Molekulartheorie. Da letztere die bei chemischen Reactionen stattfindenden Gewichtsverhältnisse vollkommen erklärt und grossentheils auch voraussehen lässt, ferner rein physikalische Erscheinungen ihr ebenfalls einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit geben, wird derselben mit Recht der Name einer »Theorie« beigelegt. — Als weiteren Ausbau von Gerhardt's »Typentheorie« hat A. Kekulé die Grundlagen der Theorie von Structur und Valenz in den Jahren 1857 bis 59 entwickelt; vgl. auch Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 1869.

[2]) Umgekehrt reducirt Wasserstoff beim Ueberleiten über glühende Eisenoxyde dieselben zu metallischem Eisen (Ferrum reductum): $Fe_3O_4 + 8\,H = 3\,Fe + 4\,H_2O$. — In Bezug auf derartige Gleichungen muss bemerkt werden, dass sie hauptsächlich die bei einer Reaction obwaltenden Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck bringen sollen. Denn es müsste eigentlich, da Atome in freiem Zustande nicht existiren, geschrieben werden: $2\,Fe_3O_4 + 8\,H_2 = 3\,Fe_2 + 8\,H_2O$. Der Bequemlichkeit halber bedient man sich jedoch gewöhnlich der oben angeführten Formeln. — Die chemischen Gleichungen sind übrigens gegründet auf das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie, welches verlangt, dass die Summe der Quantitäten der in Reaction tretenden Körper gleich ist der Summe der Quantitäten der Reactionsproducte; vgl. pag. 8 der Einleitung.

Kipp'schen Apparat. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:

1. $\boxed{Zn + O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = ZnO + H_2$,

2. $Zn\boxed{O + H_2}SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$.[1])

In sehr reinem Zustand erhält man den Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Natrium mit Aetznatron,

$$H - CO_2Na + NaOH = H_2 + CO_3Na_2,$$[2])

technisch gewinnt man ihn durch Erhitzen von Aetzkalk (gelöschtem Kalk) mit Zink,

$$Ca(OH)_2 + Zn = CaO + ZnO + H_2,$$[3])

---

[1]) Gewöhnlich schreibt man: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$. Diese Formel berücksichtigt wohl die Endproducte, schwefelsaures Zink und Wasserstoff, aber sie entspricht nicht den Thatsachen: denn H_2SO_4 bedeutet concentrirte Schwefelsäure, welche auf Zink bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht einwirkt; bei erhöhter Temperatur bilden sich aus H_2SO_4 und Zn schweflige Säure neben schwefelsaurem Zink (siehe Zink). Ferner tritt die Reaction thatsächlich erst ein bei einem bestimmten Zusatz von Wasser zur Schwefelsäure. Es ist die Entwickelung von Wasserstoff aufzufassen als eine durch die Anwesenheit der Schwefelsäure begünstigte Elektrolyse von Wasser, bei der der entwickelte Sauerstoff sich verbindet mit dem Zink zu Zinkoxyd, das von der Schwefelsäure gelöst wird zu schwefelsaurem Zink. Für diese Auffassung spricht: 1. Chemisch reines Zink entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure keinen Wasserstoff; eine Wasserstoffentwickelung tritt nur ein bei Zusatz von etwas Platinchlorid, Kupfervitriol u. s. f., wo dann das Platin resp. Kupfer mit dem Zink eine galvanische Kette bildet; das Gleiche ist eo ipso der Fall beim gewöhnlichen Zink, welches stets durch Eisen, Blei, sowie andere Metalle verunreinigt ist. 2. Indirect die Thatsache, dass nur bei einer gewissen Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser eine Wasserstoffentwickelung stattfindet. Eine ähnliche Erklärung der Reaction zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure gibt Mendelejeff in seinem Werk »Grundlagen der Chemie«.

[2]) Ameisensäure hat die Formel $H - CO - OH$, das ameisensaure Natrium $H - CO - ONa$, Aetznatron $NaOH$; also:

$$\begin{matrix}H - CO - ONa\\ + H - ONa\end{matrix} = H_2 + C\begin{matrix}ONa\\=O\\ONa\end{matrix}$$

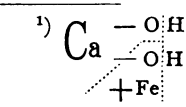
Kohlensaures Natrium.

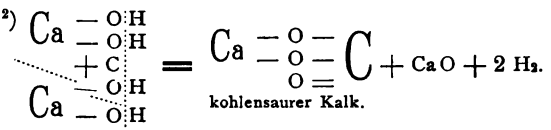
[3]) $Ca\begin{matrix}-OH\\-OH\\+Zn\end{matrix} = CaO + ZnO + H_2.$

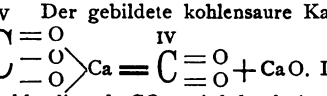
Eisen, $Ca(OH)_2 + Fe = CaO + FeO + H_2$[1]) oder
Kohle, $2\,Ca(OH)_2 + C = CO_3Ca + CaO + 2\,H_2$.[2])

Der Wasserstoff bildet ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas und besitzt, im Zusammenhang mit seiner metallähnlichen Natur, von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität. Pictet gelang es 1878, den früher für ein permanentes Gas gehaltenen Wasserstoff[3]) zu verdichten: »unter einem Druck von 650 Atmosphären und bei einer Temperatur von —140° strömte beim Oeffnen des Hahnes am Compressionsapparat ein stahlblauer Strahl des verflüssigten[4])

---

[1]) 

[2]) 

IV Der gebildete kohlensaure Kalk zerfällt aber weiter:  Das mit dem Wasserstoff entweichende Kohlendioxyd, CO_2, wird durch Aetzkalk absorbirt, und das entstandene CaO vermittelst Wasserdampf wieder übergeführt in $Ca(OH)_2$.

[3]) Pictet stellte zu seinen Versuchen den Wasserstoff dar durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Aetznatron: $H—COOK + NaOH = CO_3KNa + H_2$.

[4]) Früher hielt man den Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, ferner das Stickoxyd, Sumpfgas, Kohlenoxyd für permanente, d. h. nicht verdichtbare Gase. Erst 1877 wiesen Cailletet (Châtillon-sur-Seine) und Pictet (Genf) nach, dass es keine permanenten Gase gibt, dass also allen Körpern ausnahmslos die Eigenschaft der Molekularcohäsion zukommt. Durch starken Druck allein können die Gase nicht verdichtet werden; Natterer wandte zu seinen Versuchen theilweise einen Druck von 3000 Atmosphären an, Andrews comprimirte einige Gase auf weniger als $\frac{1}{500}$ ihres ursprünglichen Volumens, ohne dass Verflüssigung eintrat. Es rührt dies, wie Andrews 1871 fand, her von dem sogenannten kritischen Zustand der Materie. Jedes Gas besitzt nämlich eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher es durch keinen, auch noch so grossen Druck verdichtet werden kann: kritische Temperatur. Der Druck, den ein Gas bei der kritischen Temperatur ausübt, wird

Wasserstoffs mit Heftigkeit aus; derselbe wurde plötzlich intermittirend und glich dabei einem Hagelschauer, und beim Aufschlagen desselben entstand ein Geräusch, wie von Metallkörnchen.« Wie alle schwer verdichtbaren Gase löst sich auch Wasserstoff nur schwierig in Wasser; 100 Volum-Theile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1.93 Volum-Theile Wasserstoff. Als das leichteste aller Gase wurde Wasserstoff gewählt zur Einheit für die Atom-Gewichte der Elemente und häufig auch als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase. Auf Luft als Einheit bezogen, ist das specifische Gewicht[1]) von Wasserstoff gleich 0.0692

---

kritischer Druck genannt; der kritische Druck ist identisch mit jenem experimentell zu findenden Druck, welcher ein Gas etwas unterhalb dessen kritischer Temperatur zu condensiren vermag. Das Volumen, welches ein Gas unter dem kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur einnimmt, heisst kritisches Volumen; hierbei ist das Volumen des Gases ebenso gross, wie das Volumen einer gleichen Gewichtsmenge von dem flüssigen Gase, so dass im kritischen Zustand der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit aufhört. Die folgende Tabelle enthält die kritischen Temperaturen (t) und den Druck (p) der früher als permanent betrachteten Gase:

	t	p		t	p
Wasserstoff, H_2	— 240°	(?)99 Atm.	Stickoxyd, NO	— 93°	71 Atm.
Sauerstoff, O_2	— 118°	50 „	Sumpfgas, CH_4	— 82°	55 „
Stickstoff, N_2	— 146°	35 „	Kohlenoxyd, CO	— 141°	35 „

Ausserdem werden, wie schon Cagnard de la Tour 1822 gezeigt hat, alle Flüssigkeiten, wenn man dieselben über die kritische Temperatur erhitzt, unter jedem Druck in den gasförmigen Zustand übergeführt: absolute Siedetemperatur von Mendelejeff. Daher befindet sich ein Gas im wahren Gaszustand nur oberhalb der absoluten Siedetemperatur, d. h. wenn es möglichst weit von seinem Condensationspunkte entfernt ist. — Vgl. über diesen Gegenstand, sowie über die theoretische Berechnung von kritischem Druck, kritischer Temperatur und kritischem Volumen nach van der Waals aus den Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz (cf. pag. 7 Anm. 2) — diesem Gesetz folgen die Gase nur im absoluten Gaszustand — die »Grundzüge der theoretischen Chemie« von Loth. Meyer und den »Grundriss der allgemeinen Chemie« von Ostwald.

[1]) Unter specifischem Volumen versteht man das in Cubikcentimetern ausgedrückte Volumen, welches 1 g eines Gases bei 0° und 760 mm Druck einnimmt. Ist a das Gewicht von 1 ccm Gas (bei 0° und 760 mm Druck), so ist das specifische Volumen $s = 1 : a$. Für Wasserstoff folgt daher, weil 1 ccm genau 0.000089578 g wiegt, $s = 11163.3$ ccm, oder es nimmt 1 g Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck den Raum

= 1 : 14.45, cf. pag. 14, denn nach Regnault wiegt bei 0° und einem Druck von 760 mm 1 Liter Luft 1.2932 Gramm, 1 Liter Wasserstoff aber 0.0896 Gramm = »1 Krith«.[1]) Wegen seiner Leichtbeweglichkeit, welche die kinetische Gastheorie[2]) auf eine grosse Geschwindigkeit seiner Moleküle zurückführt, diffundirt[3]) Wasserstoff unschwer durch thierische und pflanzliche Häute, Kautschuk, sogar durch glühende Metallbleche von Eisen, Platin, Palladium,[4]) welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Entzündet, verbrennt der Wasserstoff mit schwach

---

von 11.1636 Liter ein. Für Luft ist s = 773.3 ccm, für Sauerstoff s = 699.4 ccm.

[1]) 0.0896 g ist also das absolute Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck. Man findet demnach das absolute Gewicht der anderen Gase und Dämpfe, wenn man die Dampfdichte mit 0.0896 multiplicirt. Das absolute Gewicht von 1 Liter Chlorwasserstoffgas ist folglich $18.2 \times 0.0896 = 1.6127$, oder 1 Liter Chlorwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.6127 g.

[2]) Nach der kinetischen Theorie der Gase besitzen die Moleküle der Gase eine geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitende Bewegung, welche von der Temperatur abhängig ist. Je höher die Temperatur, desto grösser die Geschwindigkeit der Moleküle. Da sich schwere Moleküle entsprechend langsamer bewegen, als leichtere, so ist die Energie dieser Bewegung für die Moleküle aller Gase bei gleicher Temperatur gleich gross. — Bei sehr niederer Temperatur scheinen die Bewegungen der Moleküle ganz aufzuhören. Wenigstens finden nach Pictet's Versuchen bei — 120° chemische Reactionen nicht mehr statt.

[3]) Indem nach der kinetischen Gastheorie die Moleküle der Gase eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen, so verbreiten sich die Gase unbegrenzt im Raum und mengen sich dabei vollkommen d. h. die Diffussion eines Gases in ein anderes erfolgt so (nur mit geringerer Geschwindigkeit), als ob das Gas in einen luftleeren und nicht von einem anderen Gas erfüllten Raum einströmte. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel ihrer specifischen Gewichte: Bunsen u. A. Daher diffundirt der Wasserstoff ungefähr viermal rascher als Sauerstoff, denn H : O = 1 : 16.

[4]) Diese Eigenschaft des Eisens, Platins und Palladiums hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Elemente der Eisengruppe, sowie die Platinmetalle Wasserstoff zu absorbiren im Stande sind. Palladium absorbirt sogar das 900fache seines Volums an Wasserstoff unter Bildung von Palladiumwasserstoff, Pd_2H.

bläulicher, kaum sichtbarer Flamme von hoher Temperatur;[1]) er verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, daher auch *Hydrogenium* von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge, Ein Gemenge von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff oder 5 Volumen Luft verbrennt angezündet unter heftiger Explosion, Knallgas; *man soll daher bei einem Apparate, den Wasserstoff durchströmt, einige Zeit, für gewöhnlich mindestens 15 Minuten, warten, um alle Luft zu verdrängen, bevor man den Wasserstoff anzündet, weil sonst der Apparat zertrümmert wird.* Diese Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt übrigens erst bei einer gewissen Reactionstemperatur — Rothgluth, oder beim Annähern einer brennenden Flamme, oder endlich, wenn man durch Knallgas einen elektrischen Funken schlagen lässt. Vermittelst Platinschwamm[2]) lässt sich aber auch die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur herbeiführen, indem Wasserstoff, der aus einer feinen Spitze auf einen Platinschwamm aufströmt, sich entzündet: Döbereiner'sches Platinfeuerzeug. Wasserstoff ist also brennbar; daher unterhält er die Verbrennung[3]) (im gewöhnlichen Sinne) nicht — es verbrennt jedoch Sauerstoff in einer Wasserstoff-Atmo-

---

[1]) Schiebt man über die brennende Flamme von Wasserstoff eine an beiden Seiten offene Glasröhre, so kommt durch Erhitzung die Luft in der Röhre in Schwingungen und es entsteht ein Ton: Chemische Harmonika.

[2]) Platinschwamm und Platinmohr ist fein vertheiltes Platin, welches daher eine grosse Oberfläche besitzt und dadurch im Stande ist, Gase auf seiner Oberfläche energisch zu verdichten. Es kommt demnach auf dem Platinschwamm Wasserstoff und Sauerstoff in sehr innige Berührung, ihre Reactionsfähigkeit erhöht sich so derart, dass die Verbindung unter Entflammung des Wasserstoffs stattfindet. Dargestellt wird der Platinschwamm durch Glühen von Platinsalmiak: $PtCl_6(NH_4)_2 = Pt + Cl_4 + 2\,HCl + 2\,NH_3$.

[3]) Unter Verbrennung versteht man gewöhnlich die Vereinigung eines brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft, wenn diese Vereinigung unter Entflammen und Weiterbrennen (Entwickelung von Wärme und Licht) stattfindet. Vgl. übrigens Sauerstoff.

sphäre — ebensowenig wie die Athmung,[1]) obwohl er kurze Zeit ohne Schaden eingeathmet werden kann.

Theoretisch von grossem Interesse ist die Fähigkeit des Wasserstoffs, mit Palladium eine Verbindung, den Palladiumwasserstoff, Pd_2H — cf. Seite 44, Anm. 4, zu bilden. Letzterer entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff über rothglühendes Palladium[2]) oder bei der Elektrolyse von Wasser, wenn als Kathode ein Palladiumblech zur Anwendung kommt. Der Palladiumwasserstoff hat die Farbe und den Glanz des reinen Metalls, ist sehr zähe, leitet Wärme und Elektricität, zeigt ausserdem deutlichen Magnetismus; sein specifisches Gewicht ist 11.06 gegenüber 11.4, dem von reinem Palladium; gewöhnlich gibt Palladiumwasserstoff seinen Wasserstoff erst beim Erhitzen (100°) ab. Nach diesen Eigenschaften ist der Palladiumwasserstoff eher als eine Legirung,[3])

---

[1]) Die Athmung, Respiration der Thiere, kann als eine langsame Verbrennung, die sich nur unter Entwickelung von Wärme (Blutwärme) vollzieht, betrachtet werden. Durch die Respiration gelangt der Sauerstoff der Luft in die Lungen und wirkt hier unter dem Einfluss der Blutkörperchen oxydirend auf das dunkle, venöse Blut ein, letzteres in helles, arterielles Blut umwandelnd, wodurch der Lebensprocess bedingt wird; die Endproducte der Oxydation sind Kohlensäure und Wasser, die durch Ausathmen, Exspiration, entfernt werden. Die vermittelst Kiemen athmenden Fische nehmen aus dem Wasser ebenfalls Sauerstoff der Luft auf, indem alles natürlich vorkommende Wasser stets eine gewisse Menge Luft aufgelöst enthält.

[2]) Bringt man glühendes Palladium in Knallgas, so vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff ohne Explosion. Aus diesem Grunde findet Palladium in der Form von Palladiumasbest Anwendung in der Gasanalyse zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs.

[3]) Die Legirungen der Metalle (vom Italienischen legare, binden) sind sehr bezeichnend für die nahe Verwandtschaft der Metalle unter sich. Charakteristisch für die Legirungen ist, dass sie alle Eigenschaften der Metalle, wie Glanz, Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität u. s. f., aufweisen, selbst wenn ihnen eine bestimmte Krystallform zukommt, und sie die Metalle im Verhältniss der respectiven Atom-Gewichte enthalten, während doch bei den wahren chemischen Verbindungen die Eigenschaften der sie zusammensetzenden Elemente meist vollkommen verschwinden! Insofern, als die Legirungen des öfteren eine constante Zusammensetzung besitzen, bilden sie den Uebergang von den mechanischen Gemengen zu den wahren Verbindungen.

denn als chemische Verbindung aufzufassen, wodurch die mehr metallische Natur des Wasserstoffs[1]) eine weitere Bestätigung erfährt; es darf daher der Wasserstoff als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall betrachtet werden, wie das Quecksilber ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall vorstellt.

Wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Sauerstoff ist der Wasserstoff, namentlich im status nascens,[2]) ein energisches Reductionsmittel;[3]) so werden z. B. Oxyde der Schwermetalle, mit wenigen Ausnahmen, von Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Metall reducirt:

$$\overset{II}{M}O + H_2 = M + H_2O.$$

Bei diesen Reductionen bildet sich stets **Wasser,**

[1]) Graham, der Entdecker des Palladiumwasserstoffs, berechnet aus dessen specifischem Gewicht 11.06 das specifische Gewicht des condensirten Wasserstoffs zu ungefähr 0 62 (Lithium 0.59). Auch in dem Kaliumwasserstoff, K_2H, sowie Natriumwasserstoff, Na_2H, welche entstehen beim Ueberleiten von Wasserstoff über die Metalle zwischen 300 bis 400°, ist das specifische Gewicht des »Hydrogeniums« gleich 0.62. Nach den der letzten Zeit angehörenden Versuchen von Cl. Winkler geben auch die Metalle Ba, Ca, Sr, (Ce, La, Th, Y), wenn ihre Oxyde mit Magnesiumpulver gemengt im Wasserstoffstrom erhitzt werden, Verbindungen resp. Legirungen mit Wasserstoff.

[2]) Da die atomistische Molekulartheorie das Molekül eines Elementes auffasst als die Verbindung von zwei Atomen — cf. pag. 2 —, weshalb in den Molekülen die chemische Affinität eines Elementes schon theilweise gesättigt sein muss, erklärt sich die auffallende Wirkung vieler Körper im sog. Entstehungszustande, in statu nascendi, einfach daraus, dass im Moment des Freiwerdens die Elemente als freie Atome auftreten, welche die energische Reaction hervorrufen.

[3]) Reduction oder Desoxydation ist der Vorgang, durch welchen irgend ein Körper ganz oder theilweise von Sauerstoff befreit resp. mit Wasserstoff beladen wird. Das Gegentheil von Reduction bildet die Oxydation, d. h. der Vorgang, durch welchen man einen Körper von Wasserstoff befreit resp. mit Sauerstoff verbindet. — In dem obigen Beispiel ist also Wasserstoff das reducirende Agens, welches die Metalloxyde von Sauerstoff befreit oder desoxydirt (reducirt); dem Wasserstoff gegenüber sind aber die Metalloxyde Oxydationsmittel, denn sie oxydiren denselben zu Wasser. Jede Reduction ist daher zugleich ein Oxydationsprocess, indem der zu reducirende Körper das Reductionsmittel selbst oxydirt; und, vice versa, ist jede Oxydation zugleich ein Reductionsprocess, indem das Oxydationsmittel von dem zu oxydirenden Körper reducirt wird.

indem der Sauerstoff des Metalloxydes sich mit dem Wasserstoff verbindet zu H_2O;[1]) über die Zusammensetzung des Wassers vergl. pag. 12.[2]) Letzteres ist hauptsächlich diejenige Verbindungsform, $\overset{I}{R_2}O$, welche der Wasserstoff mit den Elementen der ersten Gruppe des periodischen Systems gemeinsam hat.

Auf unserem Planeten findet sich das Wasser[3]) überall verbreitet; es ist nicht allein ebenso, wie die atmosphärische Luft, unentbehrlich für alle Lebewesen, deren gemeinsamen Bestandtheil es bildet, sondern es spielt auch im Haushalte der Natur weiterhin eine sehr wichtige Rolle. Als tropfbar flüssiges[4]) Wasser bildet es Quellen, Bäche, Ströme, Seen, die Oceane, als fester Körper bedeckt es in Form von Schnee resp. Eis die Firnhäupter und Gletscher des Hochgebirges, sowie im Winter auch theilweise das Flachland resp. dessen Gewässer, die Binnenseen und, als unsichtbarer Wasserdampf oder sichtbarer Wasserdunst (Wolken, Nebel), ist dasselbe in Folge der fortwährenden Verdampfung vorhanden in der Atmosphäre, aus welcher es tropfbar flüssig als Thau, Regen, fest als Schnee, Hagel u. s. w.

---

[1]) Wenn man eine genau abgewogene Menge Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt und das gebildete Wasser gleichfalls zur Wägung bringt, so lässt sich aus den gefundenen Gewichtsmengen die Zusammensetzung des Wassers berechnen: Quantitative Synthese des Wassers; $CuO + H_2 = Cu + H_2O$.

[2]) Die Zusammensetzung, H_2O, des Wassers folgt auch aus dessen Dampfdichte. Letztere beträgt in runder Zahl 9, daher ist das Molekular-Gewicht von Wasser = 18; cf. pag. 18, Anm. 1. Indem nun die quantitative Analyse lehrt, dass 1 Theil Wasserstoff mit 8 Theilen Sauerstoff resp. 2 Theile Wasserstoff mit 16 Theilen Sauerstoff sich verbinden zu Wasser, so resultirt $2 + 16 = \overset{I}{H_2} + \overset{II}{O} = H_2O = 18$, welcher Werth mit dem aus der Dampfdichte berechneten übereinstimmt.

[3]) Cavendish wies zuerst (1781) die Bildung von Wasser beim Verbrennen von Wasserstoff nach, Lavoisier bestimmte 1783 seine Zusammensetzung und Gay-Lussac zeigte 1805, dass sich zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf vereinigen.

[4]) Das Wasser kennen wir in allen drei Aggregatzuständen: fest als Eis, Schnee, hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirend (Schneeflocken, Eisblumen), tropfbar flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf.

auf die Erdoberfläche herabfällt, um Quellen, Ströme u. s. f. zu nähren und sodann wieder durch beständige Verdunstungsprocesse in die Atmosphäre zurückzukehren, von wo aus es seinen ewigen Kreislauf von Neuem beginnt. Ausserdem bewirkt das Wasser als ein mächtiges geologisches Agens die Verwitterung und Abbröckelung der Gebirgsmassen durch »Erosion«, welche noch von dem gefrierenden Wasser durch Zertrümmerung ganzer Gesteinsblöcke unterstützt wird, und es lagern sich in den Oceanen die ihnen zugeführten Gebirgstrümmer wieder ab, so die Bildung der »sedimentären« Gesteine aufs Neue hervorrufend.

Alles in der Natur vorkommende Wasser enthält, da dasselbe ein Lösungsmittel für viele gasförmige, flüssige und feste Körper ist, immer fremde Beimengungen. Am reinsten ist noch das Regen- und Schneewasser (Meteorwasser); in demselben sind nur Spuren fester Körper (salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium) und gegen drei Volumprocente Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure) aufgelöst vorhanden. Viel mehr feste Bestandtheile (1 bis 20 Theile in 10,000 Theilen Wasser) haben das Quell-, Fluss- und Grundwasser; Wasser, das beim Verdampfen nur wenig Trockenrückstand hinterlässt, heisst weiches Wasser;[1]) sogenanntes hartes Wasser[2]) enthält viel kohlensauren Kalk in Form des doppelt kohlensauren Calciums oder Gyps (siehe Calcium). Das Quellwasser ist gewöhnlich weiches Wasser und besitzt oft einen grösseren Gehalt an gelöster Kohlensäure, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt. Das Flusswasser ist meist

[1]) Weiches Wasser ist namentlich wichtig für die Industrie da hartes Wasser seinen Gehalt an doppelt kohlensaurem Calcium beim Kochen als kohlensauren Kalk niederfallen lässt (Kesselstein). Zur Verhütung der Kesselstein-Bildung in Dampfkesseln existiren viele Verfahren; in neuerer Zeit hat sich das »Soda-Regenerir-Verfahren« von Rossel sehr gut bewährt.

[2]) In Folge von Bildung unlöslicher Kalkseifen kann hartes Wasser beim Waschen keine Verwendung finden; Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Linsen) kochen in demselben nicht weich, da deren Eiweissstoffe mit Kalk gleichfalls unlösliche Verbindungen eingehen.

weich[1]), doch gibt es Flüsse, deren gypshaltiges Wasser permanente[2]) Härte bewirkt; das Grundwasser (Brunnenwasser)[3]) ist für gewöhnlich hart, da es doppelt kohlensaures Calcium in grösseren Mengen zu enthalten pflegt.

Quellen, welche beträchtliche Mengen gelöster Stoffe und daher auch irgend welche medicinische Wirkungen aufweisen, werden Mineralwässer genannt; man unterscheidet: Soolwässer, mit einem Gehalt an Kochsalz, öfters auch Brom-, selten Jodverbindungen; besitzen solche Soolwässer an der Stelle, wo sie zu Tage treten, höhere Temperatur, so heissen dieselben Thermen; Bitterwässer, mit einem Gehalt von hauptsächlich schwefelsaurem Magnesium; Schwefelwässer, mit einem Gehalt an Schwefelwasserstoff; Säuerlinge, mit einem verhältnissmässig grossen Gehalt gelöster Kohlensäure —

---

[1]) Es kommt dies davon her, dass während des Fliessens das doppelt kohlensaure Calcium einer analogen Zersetzung unterliegt, wie beim Kochen von hartem Wasser, indem sich kohlensaurer Kalk abscheidet und das Wasser dadurch weich wird.

[2]) Gypshaltiges Wasser heisst permanent (bleibend) hart, da der Gyps beim Kochen nicht unlöslich abgeschieden wird. Vorübergehend (temporär) hart nennt man das Wasser mit einem Gehalt an doppelt kohlensaurem Calcium, weil dieses beim Kochen zersetzt wird in Kohlensäure, welche entweicht, und unlöslichen kohlensauren Kalk. Permanente Härte und vorübergehende Härte ist die Gesammthärte des Wassers. Die Härte des Wassers bestimmt man durch eine alkoholische Seifenlösung, deren Wirkungswerth man mit einem Kalksalz festgestellt hat. Sobald alle Kalksalze gefällt sind, entsteht beim Schütteln ein bleibender, feiner Schaum, welcher das Ende der Operation anzeigt; ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Theil CaO in 100000 Theilen Wasser.

[3]) Als Trinkwasser wird nicht nur Quellwasser benutzt, sondern auch Wasser von Flüssen und Seen, dessen Verwendung die Wasserversorgung grosser Städte nothwendig macht. Gewöhnlich kommt bei solchen Anlagen das Wasser zunächst in grosse Klärbassins und wird, bevor es in die Leitung einfliesst, filtrirt. Gutes Trinkwasser soll vollkommen klar, farb- und geruchlos sein, einen angenehmen Geschmack besitzen und vor Allem darf es nicht organische Substanzen oder deren Zersetzungsproducte (Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure) enthalten, welche darauf hinweisen, dass das Wasser mit in Fäulniss begriffenen Körpern in Berührung kam; seine Temperatur liege zwischen 6 bis 11° und seine Härte überschreite nicht 18 Härtegrade; es muss ferner möglichst frei von Bacterien sein. Uebrigens enthält alles Wasser, auch das beste Trinkwasser, minime Mengen organischer Substanz.

die »alkalischen« Säuerlinge enthalten viel kohlensaures und doppelt kohlensaures Natrium, die »salinischen« Kochsalz, die »alkalisch-salinischen« kohlensaures und schwefelsaures Natrium oder Kochsalz; Stahlwässer mit einem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxydul, doppelt kohlensaurem Eisenoxydul; dann gibt es noch Lithionwässer, Arsenwässer, Jodquellen u. a.

Vor allen anderen ist das Wasser der Oceane, das Meerwasser, ausgezeichnet durch seinen hohen Kochsalz-Gehalt von durchschnittlich 2.7 Procent; es enthält im Allgemeinen gegen 3.5 Procent gelöste Salze — darunter Bromide, Jodide, Calcium- und Magnesiumverbindungen — wesshalb es ungeniessbar ist.

Aus reinem in der Natur vorkommenden Wasser stellt man sich chemisch reines Wasser dar durch Destillation:[1]) *destillirtes Wasser* [Aqua destillata],[2])

[1]) Destillation heisst der Vorgang, welcher dazu dient, feste Substanzen von beim Erhitzen flüchtigen Flüssigkeiten zu trennen. In einer Retorte oder einem Kolben — im Grossen benutzt man sog. Destillirblasen aus Kupfer —, welche mit einem Kühlapparat verbunden sind, wird die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt; der entstandene Dampf verdichtet sich dann wieder im Kühlapparat und fliesst Tropfen für Tropfen in eine Vorlage. Fängt man das übergehende Destillat, je nach der Temperatur, welche die Flüssigkeitsdämpfe in der Retorte (dem Kolben) zeigen, gesondert auf, indem man jeweils die Vorlagen wechselt, so hat man eine fractionirte Destillation. Bei der Destillation von Wasser ist der erste Theil des Destillates zu verwerfen, weil in diesem die im Wasser gelösten Gase noch grossentheils vorhanden sind. Nach Bunsen erhält man absolut chemisch reines Wasser nur durch Destillation aus Platin-Gefässen; dabei ist das erste und letzte Drittel zu verwerfen, und man muss, um alle im Wasser vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören, die Wasserdämpfe noch durch ein glühendes Platinrohr leiten. — Trockene Destillation nennt man das Destilliren fester, nicht flüchtiger organischer Substanzen unter Luftabschluss. — Sublimation ist die Trennung von nicht flüchtigen und beim Erhitzen flüchtigen festen Körpern; beim Erhitzen bleibt die nicht flüchtige Substanz zurück, der Dampf der verflüchtigten Substanz schlägt sich beim Abkühlen in Form eines festen Sublimates nieder.

[2]) Der in eckige Klammern eingeschlossene lateinische Name einer Substanz, wie oben [Aqua destillata], bedeutet, dass die betreffenden Substanzen zu den officinellen, in das »Arzneibuch für das deutsche Reich« aufgenommenen gehören. — Officinell sind noch sogenannte destillirte Wässer [Aquae destillatae], welche durch Destillation von Pflanzentheilen

welches fast ausschliesslich bei chemischen Arbeiten Verwendung findet.

Von den *Bildungsweisen* des Wassers sind wichtig, abgesehen von der Reduction vieler Metalloxyde durch Wasserstoff, bei welcher immer Wasser entsteht, cf. pag. 47 f., das Verbrennen von Wasserstoff an der Luft, wobei sich der Wasserstoff mit dem Luft-Sauerstoff verbindet: $H_2 + O = H_2O$, dann, die directe Vereinigung von zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff; cf. pag. 32. Letztere Synthese des Wassers vollzieht sich unter starker Explosion[1]), wenn das »Knallgas« genannte Gasgemisch, durch eine Flamme oder den elektrischen Funken entzündet wird; es erfolgt diese Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter beträchtlicher Wärmeentwickelung,[2]) indem bei der Bildung von einem Molekül (18 Gramm) Wasser 68 grosse Calorien[3]) entwickelt werden. Die

mit Wasser erhalten werden; der übergehende Wasserdampf führt die in den Blättern, Früchten u. s. w. von Pflanzen vorhandenen flüchtigen Substanzen mit sich, so dass die wässerigen Destillate den Geruch und Geschmack der verwendeten Pflanzentheile annehmen, z. B. Bittermandelwasser [Aqua Amygdalarum amararum], Fenchelwasser [Aqua Foeniculi], Pfefferminzwasser [Aqua Menthae piperitae], Rosenwasser [Aqua Rosae], Zimmtwasser [Aqua Cinnamomi].

[1]) Bei gewöhnlicher Temperatur kann das Knallgas aufbewahrt werden, ohne dass die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen würde; die Explosionstemperatur des Knallgases liegt zwischen 518 bis 606°.

[2]) Man schätzt die bei der Explosion von Knallgas entstehende Temperaturerhöhung auf 2500 bis 3000°. Letzteres Verhalten findet Verwerthung bei dem Knallgasgebläse, welches Hare zum Schmelzen von Platin zuerst anwandte und dem Deville und Debray die heutige Form gegeben haben; die beiden Gase kommen nur an der Oeffnung des Brenners in Berührung, indem Sauerstoff in die brennende Wasserstoffflamme (oder auch Leuchtgasflamme) eingepresst wird. — Kalk, durch das Knallgasgebläse zur höchsten Weissgluth erhitzt, strahlt ein intensives Licht aus: Drummond'sches Kalklicht, welches auf Leuchtthürmen und bei Projectionsapparaten (Skioptikon) Anwendung findet.

[3]) Die Wärmemengen, welche bei irgend einem Vorgang frei werden, misst man durch Wärmeeinheiten und Calorien. Eine grosse Calorie nennt man die Wärmequantität, welche im Stande ist, ein Kilogramm Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen; eine kleine Calorie dagegen heisst diejenige Wärmemenge, durch welche ein Gramm Wasser von 0 auf 1° erwärmt wird; sie beträgt

Bildung des Wassers ist also eine exothermische Reaction — cf. die Anm. 3 — und das Wasser selbst, in Folge der so beträchtlichen Wärmeentwickelung, eine

also 1000mal weniger als eine grosse Calorie. — Die Thermochemie befasst sich hauptsächlich damit, die bei chemischen Reactionen stattfindende Entwickelung oder Absorption von Wärme zu messen, um aus diesen Bestimmungen Aufschlüsse zu erhalten über die chemische Spannkraft oder chemische Energie. Letztere wird bedingt durch eine besondere Bewegungsart der Elemente (Schwingungen der Atome und Moleküle), die bei chemischen Vereinigungen theilweise in Wärme (Licht, Elektricität) verwandelt wird. Und gerade dieses Auftreten von Wärme, Licht, Elektricität, welche Erscheinungen auf Bewegung zurückzuführen sind, liefert einen Beweis für das Vorhandensein der chemischen Energie, da eine Bewegungsart nur aus einer anderen hervorgehen kann. Wenn auch die bei chemischen Reactionen freiwerdenden resp. absorbirten Wärmemengen nicht, wie man anfangs glaubte, ein directes Maass für die Affinität, welche als letzte Ursache der chemischen Umsetzungen betrachtet wird, abgeben, so lassen die thermochemischen Daten immerhin richtige Schlüsse über den Verlauf einer Reaction, die Beständigkeit oder Unbeständigkeit der dabei resultirenden Verbindungen zu. Diejenigen Reactionen, bei welchen Wärme frei wird, bezeichnet man als exothermische oder Reactionen mit positiver Wärmetönung, und solche, bei denen Wärme gebunden wird, als endothermische oder Reactionen mit negativer Wärmetönung. Es verlaufen nun sehr viele Reactionen nach Berthelot's Satz von der grössten Wärmeentwickelung, nach welchem aus einem gegebenen System von Körpern (wenn keine weitere Energie hinzukommt) dasjenige neue System entsteht, bei dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Ferner sind die exothermischen Verbindungen, welche sich direct aus ihren Elementen unter Wärmeentwickelung bilden, beständiger als deren Mischung und enthalten weniger Energie wie diese, weshalb sie allein durch die Zufuhr der gesammten Wärmemenge, die bei ihrer Bildung entwickelt wurde, wieder zerlegt werden können; ihre Zerlegung ist also eine endothermische Reaction und erfordert stete Energiezufuhr, besitzt immer einen allmählichen Verlauf, wird nie explosionsartig; sie erreicht durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Componenten eine gewisse Grenze, vgl. die Dissociation von Wasser, folgende Seite, Anm. 1. Dagegen enthalten die endothermischen Verbindungen, welche nur unter Aufnahme von Wärme aus ihren Elementen gebildet werden, mehr freie Energie als jene und sind daher weniger beständig, wie deren Mischung. Bei ihnen genügt es nicht, die Reaction einzuleiten, sondern es muss bei ihrer Darstellung fortwährend Energie zugeführt werden. Umgekehrt zerfallen die endothermischen Verbindungen leicht und vollständig in ihre Componenten; bei ihrer Zersetzung wird die vorher aufgenommene Wärmemenge wieder frei, so dass erstere als eine exothermische Reaction aufzufassen ist; um ihre Zersetzung herbeizuführen, genügt oft nur ein äusserer Anstoss; die Zersetzung geht dann von selbst weiter und steigert sich manchmal bis zur Explosion; vgl. Chlor- und Jodstickstoff.

sehr beständige Verbindung; um dasselbe zu zerlegen, muss die gesammte in Form von Wärme freigewordene Energie als solche wieder zugeführt werden. Die Zersetzung des Wassers durch Wärme d. h. seine Dissociation in Wasserstoff und Sauerstoff[1]) beginnt erst gegen 1000° und ist bei 2500°[2]) halb vollendet; die Menge des in der Zeiteinheit erhaltenen Knallgases wächst mit der Temperatur.[3]) Es soll noch erwähnt werden, dass

[1]) Als einer der Ersten hat Sainte-Claire Deville die durch Wärme bewirkten Zersetzungen eingehender untersucht und gezeigt, dass eine solche Zersetzung, welche Dissociation genannt wird, nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählich verläuft, indem sie mit steigender Temperatur fortwährend zunimmt, und dass die Dissociation durch das Bestreben der Zersetzungsproducte, sich wieder zu vereinigen, begrenzt ist. Dissociation ist nur möglich bei exothermischen Verbindungen, denn nur diese können eine partielle, mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung derart erleiden, dass beim Abkühlen die dissociirten Theile sich wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigen. Bei endothermischen Verbindungen ist der Zerfall stets rasch eintretend, öfters plötzlich und explosionsartig erfolgend, wobei die Zersetzungsproducte durch Abkühlen sich nicht wieder zur ursprünglichen Verbindung zurückzubilden vermögen. Eine Erklärung der Dissociations-Erscheinungen liefert die kinetische Gastheorie, welche nicht allein den Molekülen der Gase — cf. pag. 44, Anm. 2 — eine bestimmte Bewegung, sondern auch den die Moleküle zusammensetzenden Atomen eine besondere Eigenbewegung zuschreibt. Da letztere ebenfalls mit Erhöhung der Temperatur zunimmt und der Schwerpunkt des Moleküls an derselben nicht betheiligt ist, so lockert sich der innere Zusammenhang des Moleküls, und sobald die der Affinität entgegenwirkende Energie der Atombewegung grösser wird, als die Energie der Affinität, tritt der Zerfall des Moleküls ein. Da ferner bei einer gegebenen Temperatur nicht alle Moleküle eine gleiche Geschwindigkeit besitzen und die sich schneller bewegenden, d. h. bereits auf einer höheren als der Durchschnittstemperatur befindlichen Moleküle, deren Zahl mit dem Steigen der Temperatur natürlich grösser wird, zuerst einer Zersetzung unterliegen, so folgt, dass die Dissociation allmählich verlaufen und mit der Temperatur zunehmen muss.

[2]) Die Temperatur der halb vollendeten Dissociation wird gewöhnlich als Zersetzungstemperatur bezeichnet.

[3]) In ähnlicher Weise, wie Wasser, erleiden auch andere Verbindungen z. B. Chlorammonium, Phosphorpentachlorid eine partielle, mit der Temperatur zunehmende Zersetzung. Die Dissociation der letzteren beiden Substanzen ergibt Aufschluss über die sogenannten »anormalen Dampfdichten« — cf. pag. 16, Anm. 1; immer, wenn anscheinend eine Abweichung von dem Avogadro'schen Gesetz statt-

Wasser sich ausserdem bildet beim Verbrennen organischer Substanzen, sowie beim Athmungsprocess der Thiere; cf. pag. 45 Anm. 3, pag. 46 Anm. 1.

Chemisch reines Wasser ist eine geschmack- und geruchlose, durchsichtige Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten farblos erscheint, in stärkeren Schichten (schon von 6 bis 8 Meter) eine blaue Farbe besitzt — blaue Grotte von Capri.[1]) Das Wasser wird durch Abkühlen unter 0° fest — *Eis, Schnee,* durch Erhitzen bei 100° gasförmig — *Wasserdampf,*[2]) so dass es in allen drei Aggregat-Zuständen bekannt ist; cf. pag. 48, Anm. 4. Kühlt man Wasser langsam ab, dann verringert es allmählich sein Volumen und erreicht bei 3.7° das »Maximum der Contraction« und damit seine grösste Dichte;[3]) bei

---

findet, beruht diese scheinbare Ausnahme auf einer Dissociation der betreffenden Substanz, so dass aus der beobachteten Dampfdichte leicht die Grösse der Dissociation abgeleitet werden kann.

[1]) In die Grotte von Capri dringt nur Licht ein, welches vom Meeresboden reflektirt wird und in Folge dessen grosse Schichten Wassers durchstrahlt hat. Da letztere nur blaues Licht durchlassen, erscheint das Innere der Grotte blau. — Die blaue Farbe des wolkenlosen Himmels wird wahrscheinlich vom Wasserdampf der Atmosphäre verursacht.

[2]) Die Schmelztemperatur des Eises, welche wie die aller anderen festen Körper bei einem bestimmten Druck constant ist, wurde von Celsius und Réaumur als Nullpunkt ihrer Thermometerscalen gewählt. Den Siedepunkt des Wassers bezeichnete Celsius mit 100°, Réaumur aber mit 80° und Fahrenheit mit 180°, wobei Letzterer den Nullpunkt seiner Scala dadurch festsetzte, dass er das Thermometer durch ein Gemisch von Schnee und Salmiak auf — 32° abkühlte. 0° C sind daher gleich 0° R und — 32° F; 100° C = 80° R = 180 + 32° (212°) F; 50° C = 40° R = 90 + 32° (122°) F u. s. f.

[3]) Man nimmt jetzt allgemein das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser von + 4° als Gewichtseinheit an und nennt dasselbe ein Gramm. — Für den Haushalt der Natur ist die Eigenschaft des Wassers, bei + 3.7 die grösste Dichte zu besitzen, ebenfalls von tiefgreifender Wichtigkeit. Im Winter kühlt sich das Wasser der Flüsse und Landseen an ihrer Oberfläche ab, bis die obersten Wasserschichten eine Temperatur von 3.7° erreicht haben und dann, in Folge ihres grösseren specifischen Gewichtes zu Boden sinken, während wärmere und deshalb leichtere Schichten dafür an die Oberfläche gelangen, und schliesslich die Temperatur der gesammten Wassermenge durch Wiederholung dieses Spieles 3.7° beträgt. Bei weiterer Abkühlung bleibt das noch kälter gewordene Wasser an der

weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser, im Gegensatz zu den meisten andern Körpern, wieder aus; sein Volumen wird dadurch grösser und sein specifisches Gewicht kleiner. Desgleichen findet beim Gefrieren des Wassers eine bedeutende Ausdehnung[1]) statt: 100 Volumina Wasser von 0^0 geben 107 Volumina Eis von 0^0, weshalb das specifische Gewicht von Eis gleich 0.93 ist. Zum Schmelzen eines Kilogramms Eis hat man die gleiche Wärmemenge nöthig, welche ein Kilogramm Wasser von 0^0 auf 79^0 zu erwärmen vermag, daher beträgt die latente[2]) Schmelzwärme des Wassers 79 Calorien. Weil nun die Wärmecapacität für das Wasser grösser ist, als für alle andern flüssigen und festen Körper, oder, mit andern Worten, das Wasser von allen bekannten flüssigen und festen Körpern die grösste specifische Wärme besitzt, wurde *diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur der Gewichts-*

Oberfläche, denn Wasser von geringerer Temperatur als 3.7^0 ist wieder specifisch leichter, es gefrieren so nur die oberen Wasserschichten und das erstarrte Wasser, das Eis, welches 0.93 zum specifischen Gewicht (Wasser = 1) hat, schwimmt oben auf. Würde hingegen das specifische Gewicht des Wassers bis 0^0 zunehmen, so würde die ganze Wassermasse eines Flusses oder Sees einfrieren, und die Sonne wäre im Sommer kaum im Stande diese colossalen Quantitäten Eis aufzuthauen, so dass nach und nach das Klima Europas dem der Polargegenden gleichkommen würde. Allerdings liegt der Gefrierpunkt des Meerwassers, wie der einer jeden Salzlösung unter 0^0, aber die ungeheuren Wassermengen der Oceane werden nie bis zum Erstarrungspunkte abgekühlt.

[1]) Wie schon pag. 49 erwähnt. spielt diese »Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren« eine grosse Rolle in der Natur. Das Wasser, welches in die Ritzen und Klüfte der Felsen eingedrungen ist, sprengt in der Winterkälte durch Gefrieren allmählich grosse Felsmassen, und begünstigt dadurch deren Verwitterung ganz bedeutend. — Auf dieser Eigenschaft des Wassers beruht auch das Experiment, dass eiserne, mit Wasser gefüllte und hermetisch verschlossene Bomben beim Abkühlen unter 0^0 platzen.

[2]) Latent (verborgen) deshalb, weil die Wärme als solche für das Gefühl verschwunden ist, indem sie in Energie verwandelt wurde. Es wird beim Schmelzen der festen Körper stets Wärme gebunden (latent), und umgekehrt beim Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Aggregatzustand stets Wärme frei. Beim Auflösen vieler fester Substanzen in Wasser wird daher die Temperatur mehr oder weniger erniedrigt, vorausgesetzt, dass die feste Substanz mit Wasser keine chemische Verbindung eingeht; vgl. Kältemischungen und bei Chlorkalium.

einheit Wasser um 1° erhöht, zur Wärmeeinheit, *Calorie* — cf. pag. 52, Anm. 3 — gewählt.

Wie alle andern Flüssigkeiten verdampft das Wasser nicht allein bei seinem Siedepunkt, 100°, sondern auch bei jeder niedrigeren Temperatur.[1]) Da aber die Siedetemperatur aller Flüssigkeiten vom Druck abhängig ist, so bezieht sich der Werth 100° für den Siedepunkt des Wassers auf den mittleren Druck der Atmosphäre, *welchem Druck eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht hält.*[2]) Bei 100° verwandelt sich also das Wasser in durchsichtigen und farblosen Dampf,[3])

[1]) Man misst die Verdampfung des Wassers bei beliebigen Temperaturen durch die Höhe einer Quecksilbersäule in mm, welcher der jeweils entstandene Wasserdampf das Gleichgewicht zu halten vermag. Die so gefundenen Werthe nennt man die Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes; vgl. pag. 7, Anm. 2; dieselbe beträgt für die Temperaturen von 10° bis 23°:

Bei 10° . . .	9.1 mm	Bei 17° . . .	14.4 mm
„ 11° . . .	9.8 „	„ 18° . . .	15.4 „
„ 12° . . .	10.4 „	„ 19° . . .	16 3 „
„ 13° . . .	11.1 „	„ 20° . . .	17.4 „
„ 14° . . .	11.9 „	„ 21° . . .	18.5 „
„ 15° . . .	12.7 „	„ 22° . . .	19.7 „
„ 16° . . .	13.5 „	„ 23° . . .	20.9 „

[2]) Bei stärkerem als Atmosphärendruck (760 mm) siedet das Wasser bei höherer Temperatur als 100° und zwar bei einem Druck von

2	Atmosphären	bei 120.6°
3	„	„ 132.3°
4	„	„ 144.0°
5	„	„ 152.1°
10	„	„ 180.3°
194.6	„	„ 365°

Oberhalb dieser Temperatur von 365° vermag Wasser nicht mehr als Flüssigkeit zu bestehen; 365° ist also die kritische Temperatur, die absolute Siedetemperatur des Wassers, und 194.6 Atmosphären der kritische Druck des Wassers; das kritische Volum desselben ist 4.8; vgl. pag. 42, Anm. 4. Umgekehrt wird durch Erniedrigung des Drucks auch der Siedepunkt aller Flüssigkeiten erniedrigt. So siedet Wasser im Vacuum bei mittlerer Temperatur. — Zur Herstellung eines fast absoluten Vacuums hat in neuerer Zeit Kahlbaum eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe construirt, welche vorzüglich arbeitet.

[3]) Im Allgemeinen definirt man die Gase als solche Körper, die bei 0° und 760 mm Druck nicht in den flüssigen Zustand übergehen; eine scharfe Unterscheidung zwischen Gasen und Dämpfen ergibt jedoch lediglich die absolute Siedetemperatur, oberhalb

und zwar liefert ein Volumen Wasser von 100° 1696 Volumina Wasserdampf[1]) von 100°. Für diese Temperatur beträgt die latente Verdampfungswärme des Wassers 536.5 Calorien d. h., um 1 Kilogramm Wasser von 100° in Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, braucht man eine Wärmemenge, die 536.5 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° oder 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 536.5° zu erwärmen im Stande ist.[2])

Das Wasser bildet einen neutralen[3]) Körper, indem es weder saure noch basische Eigenschaften besitzt; es verbindet sich aber mit basischen Oxyden zu Basen[4]) und mit sauren Oxyden zu Säuren.[3]) Trotz der grossen Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff kann das Wasser wieder in seine Bestandtheile zerlegt werden;[5]) dies

---

welcher ein Körper die Eigenschaften eines Gases und unterhalb welcher ein Körper die Eigenschaften eines Dampfes besitzt; d. h. ein Gas kann nur durch Druck und gleichzeitige Abkühlung, ein Dampf durch Druck allein verflüssigt werden; vgl. pag. 42 l. c.

[1]) Ist $H = 1$ und $O = 15.96$, so beträgt das Molekulargewicht des Wasserdampfes 17.96, sein specifisches Gewicht daher $8.98 = \frac{17.96}{2}$; in Folge dessen wiegt ein Liter Wasserdampf 0.8046 Gramm $= 8.98 \times 0.0896$; vgl. pag. 44, Anm. 1.

[2]) Da Wasserdampf beim Uebergang in den flüssigen Zustand (Wasser) die gesammte Wärmemenge, welche zur Verdampfung nöthig war, wieder abgibt, so ist der Wasserdampf ein bequemes Heizmaterial, das sowohl im Laboratorium als im Grossbetrieb der Fabriken vielfache Anwendung findet.

[3]) Neutrale Körper sind solche, die Pflanzenfarben nicht verändern. Basische Körper dagegen färben rothes Lackmuspapier blau und gelbes Curcumapapier braun, und saure Körper färben blaues Lackmuspapier roth, während sie das gelbe Curcumapapier unverändert lassen.

[4]) Siehe weiter unten pag. 72, Anm. 2 und 3.

[5]) Die Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile ist eine umkehrbare (inverse) Reaction; denn ebenso leicht, wie Wasser durch Elektrolyse zersetzt wird in 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, verbinden sich die 2 Vol. H wieder mit dem 1 Vol. O zu Wasser, wenn man das Gasgemisch entzündet. In ähnlicher Weise gehört die pag. 40, Anm. 2 erwähnte Reduction des Eisenoxyduloxydes durch Wasserstoff zu den inversen Reactionen, weil Wasserdampf beim Ueberleiten über glühendes Eisen Wasserstoff liefert, unter Bildung von Eisenoxyduloxyd. Im letzteren Fall dissociirt der Wasserdampf bei der hohen Temperatur theilweise in Wasserstoff und Sauerstoff, welchen das Eisen sofort bindet in Form von Fe_3O_4, während der dissociirte Wasserstoff von dem überschüssigen Wasser-

geschieht entweder durch Elektrolyse oder durch Einwirkung von Kalium, Natrium, Calcium u. s. w. bei gewöhnlicher und von andern Metallen, wie Eisen bei höherer Temperatur; cf. pag. 39 f.; ausserdem zersetzt Chlor das Wasser im directen Sonnenlicht, schneller beim Durchleiten von Wasserdampf und Chlor durch glühende Röhren;

$$O\,\overline{|H_2 + Cl_2|} = O + 2\,HCl.$$

Analog den zur I. Gruppe des Systems gehörenden Alkalimetallen vermag auch der Wasserstoff ein höheres Oxyd als $\overset{I}{R_2}O$, nämlich das **Wasserstoffsuperoxyd,** H_2O_2, zu bilden. Dieser Körper findet sich in minimen Mengen in der Luft und ist daher fast in jedem Regenwasser,[1]) oft auch im Schnee nachweisbar. In geringem Maasse bildet sich Wasserstoffsuperoxyd bei langsamen Oxydationen neben Ozon (siehe Sauerstoff), z. B. wenn Phosphor sich in feuchter Luft oxydirt.[2]) Dargestellt wird Wasserstoffsuperoxyd durch Neutralisiren von kalter verdünnter Schwefelsäure mit feuchtem Baryumsuperoxydhydrat,

$$O_2\,\overline{|Ba + SO_4|}\,H_2 = O_2H_2 + SO_4Ba;^{3})$$

dampf zugleich weggeführt wird, so dass keine Rückbildung von Wasser eintreten kann: Massenwirkung des Wasserdampfes. Umgekehrt findet beim Ueberleiten von Wasserstoff über glühendes Fe_3O_4 Reduction zu Metall statt, $Fe_3O_4 + 8\,H = 3\,Fe + 4\,H_2O$, indem das gebildete Wasser stets im Moment seiner Entstehung von dem überschüssigen Wasserstoff entfernt wird, wodurch, trotz der hohen Reductionstemperatur, eine Dissociation des entstandenen Wasserdampfes und damit die Rückbildung von Eisenoxyduloxyd verhindert wird: Massenwirkung des Wasserstoffs. Auch die oben erwähnte Zersetzung von Wasser durch Chlor ist umkehrbar, da Sauerstoff in der Glühhitze Chlorwasserstoffgas zerlegt unter Bildung von Chlor und Wasser.

[1]) Thau und Reif enthalten nie Wasserstoffsuperoxyd, dessen Menge in einem Liter Regenwasser zwischen 0.5 bis 1 mg schwankt.

[2]) Hierbei entsteht hauptsächlich phosphorige Säure, etwas Phosphorsäure und wenig Unterphosphorsäure; vgl. Phosphor.

[3]) Man kann auch das in Wasser suspendirte Baryumsuperoxydhydrat (siehe Baryum) durch Einleiten von Kohlensäure zersetzen: $BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3$; eine verdünnte Wasserstoffsuperoxyd-Lösung lässt sich leicht durch Eintragen von Natriumsuperoxyd, welches erhalten wird beim Schmelzen von Natrium an der Luft, in verdünnte Weinsäure herstellen; auch bei der Elektrolyse

das ausgeschiedene unlösliche schwefelsaure Baryum filtrirt man ab und concentrirt das Filtrat möglichst im Vacuum. Man erhält so das Wasserstoffsuperoxyd als farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.45, die bei -30^0 noch nicht erstarrt. Es schmeckt herb bitter, ist in verdünnten wässerigen Lösungen, sogar beim Kochen beständig, während concentrirte sich leicht unter Sauerstoffentwickelung zersetzen. Letzteres tritt bei mittlerer Temperatur langsam ein, beim Erhitzen wird die Zersetzung manchmal bis zur Explosion gesteigert. Wasserstoffsuperoxyd ist daher eine endothermische[1]) Verbindung. In Folge davon wirkt Wasserstoffsuperoxyd energisch oxydirend, indem zugleich bei seiner Zersetzung in $H_2O + O$ der freiwerdende Sauerstoff in statu nascendi, vgl. pag. 47, Anm. 2, auftritt; es verwandelt das Wasserstoffsuperoxyd Arsen, Chrom, Selen in die respectiven Säuren, oxydirt Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen,[2]) fällt, bei vorsichtigem Zusatz — vgl. weiter unten — aus einer Lösung von essigsaurem Blei das braune Bleidioxyd, bleicht und zerstört

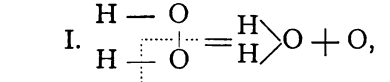
von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bilden sich geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd; cf. pag. 39, Anm. 1.

[1]) Die Wärmetönung der Bildungsgleichung des Wasserstoffsuperoxydes ist negativ: $(H_2O, O) = -23.07$ Calorien; das labile Superoxyd geht daher leicht in das stabile Wasser über, und es verlaufen die Oxydationen mit dem Superoxyde daher weit energischer als mit Sauerstoff, indem bei ersteren noch 23.07 Calorien mehr entwickelt werden. — In gleicher Weise, wie Baryumsuperoxyd, liefern auch Kalium-, Natrium-, Calcium-, Zinksuperoxyd mit kalter Salzsäure Wasserstoffsuperoxyd; andere Superoxyde dagegen, wie Blei- und Mangansuperoxyd werden von verdünnter Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen, geben also kein Wasserstoffsuperoxyd. Dies führt zur Eintheilung in wahre Superoxyde: BaO_2, u. s. f. und sogenannte Superoxyde, wie PbO_2 und MnO_2, welche daher besser Dioxyde genannt werden; übrigens entwickeln alle diese Körper, wie auch das Wasserstoffsuperoxyd, beim Kochen mit Salzsäure Chlor! — Bei der Umsetzung von Baryumsuperoxyd mit kalter Salzsäure wird Wärme frei, und zwar 22 Calorien, während bei der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus PbO_2 und MnO_2 Wärme gebunden würde, was den erwähnten Unterschied zwischen diesen und den eigentlichen Superoxyden weiterhin erklärt.

[2]) Z. B. wird schwarzes PbS in weisses $PbSO_4$ verwandelt; daher findet das Wasserstoffsuperoxyd Verwendung zum Wiederherstellen alter, zu stark nachgedunkelter Oelgemälde.

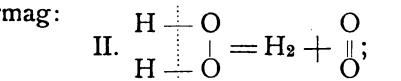
organische Farbstoffe.[1]) Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften wird es auch in der Medicin benützt.

Aus seiner *Constitution*, nach welcher man das Wasserstoffsuperoxyd auffasst als *„Dihydroxyl"*,[2]) HO — OH, erklärt sich nicht nur dessen oxydirende Wirkung:



I. $H-O-O-H = H_2O + O$,

sondern auch die Eigenschaft, dass Wasserstoffsuperoxyd die wenig beständigen Oxyde von Edelmetallen, wie Silber-, Quecksilber-, Goldoxyd, sowie leicht zersetzbare höhere Oxyde, z. B. Bleidioxyd, und Metallsäuren, wie Chromsäure und Uebermangansäure, zu reduciren vermag:



II. $H-O-O-H = H_2 + O_2$;

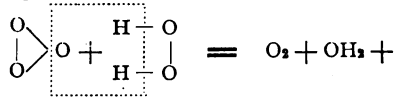
die Umsetzung I. beruht auf der Neigung des labilen Wasserstoffsuperoxydes in das stabile Wasser $H-\overset{II}{O}-H$ überzugehen, die Umsetzung II. auf dem Vereinigungsbestreben der beiden Sauerstoffatome des Wasserstoffsuperoxyds, zu einem Molekül Sauerstoff, $\overset{II}{O}=\overset{II}{O}$, zusammenzutreten.[3])

---

[1]) Die Rasenbleiche, welche früher der Wirkung des Ozons zugeschrieben wurde, beruht ebenfalls auf der Bildung und Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd. — Es dient dasselbe ferner zum Bleichen von Straussenfedern und zum Hellfärben dunkler Haare — goldblondes Wasserstoffsuperoxyd-Haar, das zeitweilig vielen Anklang fand.

[2]) Denkt man sich aus der Formel des Wassers, $H-\overset{II}{O}-H$, ein Wasserstoffatom weggenommen, so resultirt der einwerthige Rest, $-\overset{II}{O}-H$, welcher Hydroxyl genannt wird. Derartige Reste sind in freiem Zustande nicht existenzfähig; unter gewissen Bedingungen können sich dieselben zu neuen Körpern vereinigen; durch Vereinigung zweier Hydroxyle entsteht z. B. das Wasserstoffsuperoxyd HO — OH. — Vgl. über »Constitution« pag. 40, Anm. 1.

[3]) Aus demselben Grunde setzt sich Ozon, O_3, allmählich mit Wassertoffsuperoxyd um zu Wasser und Sauerstoff:



$O_3 + H_2O_2 = O_2 + OH_2 + O_2$.

Es wird also Silberoxyd reducirt zu Silber (Quecksilberoxyd zu Quecksilber, Goldoxyd zu Gold) und zwar unter lebhafter Sauerstoffentwickelung:

$$Ag_2\,\boxed{O + H_2}\,O_2 = Ag_2 + OH_2 + O_2,\ \text{u. s. f.,}$$

Bleidioxyd wird reducirt zu Bleioxyd, weshalb aus essigsaurem Blei das Wasserstoffsuperoxyd zunächst braunes Dioxyd ausfällt, ein Ueberschuss des Reagens aber Umwandlung in weisses Oxyd bewirkt:

$$\overset{IV}{Pb} \overset{=\ O}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{}} = \overset{II}{Pb}O + OH_2 + O_2;$$

ferner reducirt Wasserstoffsuperoxyd Chromsäure zu grünem Chromoxyd:

$$2\,\overset{VI}{Cr}O_3 + 3\,H_2O_2 = \overset{III}{Cr_2}O_3 + 3\,H_2O + 3\,O_2,^{1})$$

und Uebermangansäure zu Manganoxydul, resp. in saurer Lösung zu dessen Salzen:[2])

$$\overset{VII}{Mn_2}O_7 + 5\,H_2O_2 = 2\,\overset{II}{Mn}O + 5\,H_2O + 5\,O_2.^{1})$$

---

[1]) Structurchemisch ist die Ableitung der beiden Formeln:

$$\begin{array}{l} \overset{VI}{Cr} \overset{=\ O}{\underset{=\ O}{\underset{=\ O}{}}} \\ \overset{VI}{Cr} \overset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{}}} \end{array} = \begin{array}{l} \overset{III}{Cr} = O \\ \qquad\quad > O + 3\,OH_2 + 3\,O_2, \\ Cr = O \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} \qquad\quad = O \\ \overset{VII}{Mn} \overset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{}} \\ \qquad\quad > \overset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{}} \\ Mn \overset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{\underset{=\ \boxed{O + H_2}\ O_2}{}} \\ \qquad\quad = O \end{array} = \overset{II}{2\,Mn}O + 5\,OH_2 + 5\,O_2.$$

CrO_3 und Mn_2O_7 sind übrigens die Anhydride d. h. wasserfreien Oxyde der Chromsäure, $CrO_4H_2 = CrO_3 + H_2O$, und der Uebermangansäure, MnO_4H — denn $Mn_2O_7 + H_2O = Mn_2O_8H_2 = 2\,MnO_4H$.

[2]) Salze sind solche Körper, die sich aus Säure und Base unter Abspaltung von Wasser bilden; z. B. das Manganoxydul, MnO, gibt mit Schwefelsäure, H_2SO_4, schwefelsaures Manganoxydul und Wasser:

$$\overset{II}{Mn}\,\boxed{O + H_2}\,SO_4 = \overset{II}{Mn}SO_4 + OH_2;$$ cf. pag. 72, Anm. 2; 73, Anm. 1.

Ausserdem zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd bei Berührung mit gewissen Körpern, wie fein vertheiltes Gold, Platin, Silber, Mangansuperoxyd, Kohle u. a., leicht in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese Körper selbst eine Veränderung erleiden. Derartige *Vorgänge*, bei welchen eine der reagirenden Substanzen anscheinend ganz unverändert bleibt, werden *„katalytische“* genannt.[1])

Wasserstoffsuperoxyd wird nachgewiesen 1. durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier,[2]) welche bei Gegenwart von Eisenvitriol sofort eintritt; 2. färbt sich, wenn Eisenvitriol zugegen ist, Guajaktinctur momentan blau, Indigolösung aber wird entfärbt; 3. beim Schütteln mit Aether nimmt, nach Zusatz von Chromsäure, der Aether eine schön dunkelblaue Farbe an, die wahrscheinlich von Perchromsäure, Cr_2O_7, herrührt: *charakteristischste Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd.* Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffsuperoxyd am einfachsten durch Titration mit Permanganat, indem man zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung bis zur schwachen Rosafärbung die Titerflüssigkeit zufliessen lässt.[3])

---

[1]) Meistens lassen sich die katalytischen Wirkungen durch Bildung leicht zersetzbarer Zwischenproducte erklären; so könnte man z. B. annehmen, dass bei Berührung von Wasserstoffsuperoxyd mit fein vertheiltem Gold und Silber zunächst deren Oxyde sich bilden, welche dann durch H_2O_2 auf die angegebene Weise weiter zersetzt werden:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} \overset{\cdots\cdots\cdots\cdots}{Ag_2 + O - H} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O - H \end{array} = Ag_2O + H_2O,$$

$$\text{und II.}\quad Ag_2\boxed{O + H_2}O_2 = Ag_2 + OH_2 + O_2.$$

[2]) Jodkaliumstärkepapier ist Papier, welches mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister getränkt und nachher getrocknet wurde. — Ozon färbt solches Papier, ebenso wie Guajaktinctur sofort blau, während mit Wasserstoffsuperoxyd diese Reactionen langsam eintreten; nur wenn Eisenvitriol zugegen ist, bewirkt auch Wasserstoffsuperoxyd sofort Blaufärbung.

[3]) Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 + 5\,H_2O_2 = 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 8\,H_2O + 5\,O_2$; es entsprechen also $5\,H_2O_2 : 2\,MnO_4K$; vgl. übrigens bei Mangan.

Weiterhin besitzen von den Elementen der I. Gruppe des periodischen Systems die Metalle der Alkalien grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie haben ein nur geringes specifisches Gewicht — 0.59 Li, 0.97 Na, 0.86 K, 1.52 Rb, 1.85 Cs, eine silberweisse Farbe und sind weich, mit dem Messer schneidbar; sie schmelzen bei ziemlich niedriger Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie oxydiren sich leicht an der Luft, so dass sie unter Petroleum[1]) aufbewahrt werden müssen, zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser energisch unter Bildung von Wasserstoff, sowie ihrer in Wasser leicht löslichen Hydroxyde, der Alkalien, von welchen auch die Bezeichnung »Alkalimetalle« stammt. In letzteren tritt der metallisch-basische Charakter deutlich hervor; im Gegensatz zu den die Endglieder der Perioden bildenden Elementen Chlor, Brom, Jod von ausgesprochen metalloïdem Habitus, sind die Hydroxyde der zu Beginn der Perioden stehenden Alkalimetalle die stärksten der bekannten Basen, und zwar steigt die Basicität mit dem Atom-Gewicht; cf. pag. 31, Anm. 3. Wie die Hydroxyde der Alkalimetalle, sind auch ihre Salze meist in Wasser löslich, was namentlich für deren Carbonate (kohlensaure Salze) und Phosphate (phosphorsaure Salze) von Wichtigkeit ist, da die normalen[2]) Carbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Von den Carbonaten resp. Phosphaten der Alkalimetalle ist das Lithiumcarbonat in Wasser ziemlich schwer, das Lithiumphosphat in Wasser sehr schwer löslich, indem das Lithium als typisches Element den Metallen der alkalischen Erden, deren Carbonate und Phosphate in Wasser ganz unlöslich sind, sich nähert; cf. pag. 24.

[1]) Es ist zu bemerken, dass Lithium, als der leichteste aller festen Körper, auf Petroleum schwimmt.

[2]) Normale Salze sind solche, welche aus äquivalenten Mengen Säure und Base durch Wasseraustritt sich gebildet haben; dieselben reagiren meist neutral; die normalen Salze aus schwachen Säuren und starken Basen zeigen aber schwach basische (alkalische) Reaction, die normalen Salze aus starken Säuren und schwachen Basen dagegen schwach saure Reaction; cf. pag. 73, Anm. 1.

Dem entsprechend zeigt das Lithium auch sonst ein etwas abweichendes Verhalten von den übrigen Alkalimetallen; es ist bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend weniger weich als diese, oxydirt sich noch nicht bei seiner Schmelztemperatur, 180°, und zersetzt Wasser lange nicht so heftig, als z. B. Kalium und Natrium. Im Uebrigen stehen die Löslichkeitsverhältnisse der Salze der Alkalimetalle durchaus im Einklang mit den Forderungen des periodischen Systems, denn Kalium, Rubidium, Cäsium unterscheiden sich scharf, als Elemente der paaren[1]) Reihen, von dem, den Elementen der unpaaren[1]) Reihen angehörenden Natrium durch die Schwerlöslichkeit ihrer primären Tartrate (sauren, weinsauren Salze)[2]) und Chlorplatinate (platinchlorwasserstoffsauren Salze), während das primäre Natriumtartrat und Natriumplatinchlorid sich leicht in Wasser auflösen. Ferner zerfliessen Kalium-, Rubidium-, Cäsiumcarbonat an feuchter Luft, wogegen Natriumcarbonat luftbeständig ist. Analog dem Natrium, erweist sich auch das Lithiumcarbonat luftbeständig und das Lithiumplatinchlorid leicht löslich in Wasser, wie überhaupt das Lithium als typisches Element speziell mit dem Natrium in seinen Eigenschaften weit mehr übereinstimmt, als mit dem Kalium, Rubidium, Cäsium; cf. pag. 27.

Lithium.

Li = 7.0.

Lithium findet sich in der Natur stets nur spärlich, ist aber sehr verbreitet und nicht allein auf das Mineralreich beschränkt. Fast alle Soolquellen enthalten Lithium, wie z. B. die Quellen von Karlsbad, Marienbad, Franzensbrunn, Baden-Baden, Wheal-Clifford; die beiden letzteren sind verhältnissmässig reich an Lithiumchlorid (0.29 resp. 0.37 g Li Cl im l.). Als Silicat [kieselsaures Salz) kommt es vor im Lepidolith oder Lithion-

[1]) Vgl. pag. 24 f.

[2]) Als zweibasische Säure liefert die Weinsäure zwei Reihen von Salzen: I. normale oder secundäre und II. saure oder primäre; vgl. pag. 73, Anm. 1.

glimmer (0.6 bis 2.7 Proc.), als Phosphat im Triphylin (1.6 bis 3.7 Proc.) und als Fluorid im Amblygonit (3.3 bis 4.7 Proc.), aus welchem jetzt beinahe ausschliesslich die Lithium-Verbindungen dargestellt werden. Viele Pflanzen enthalten Lithium, wesshalb es im thierischen Organismus — so konnte in der Milch, dem Blute und Fleisch Lithium spectroskopisch[1]) nachgewiesen werden — und auch in Pflanzenaschen, u. a. von Tabak, Runkel-

[1]) Der Haupttheil eines Spectralapparates oder Spectroskopes besteht aus einem Flintglasprisma. Auf dieses fällt durch einen engen Spalt des Collimatorrohres das Licht der gefärbten Flamme, welches durch das Prisma gebrochen wird; an der Austrittsstelle des gebrochenen Lichtes aus dem Prisma ist ein auf »Unendlich eingestelltes« Fernrohr angebracht, durch welches man das enstandene Spectrum beobachtet; das Collimatorrohr (Spaltrohr) enthält übrigens in seinem Innern eine Linse, welche den aus der gefärbten Flamme kommenden Lichtstrahlen eine parallele Richtung ertheilt. Um die Lage einer Linie zu fixiren, ist an dem Spectroskop noch ein Scalenrohr angebracht, dessen Millimeterscala, die vermittelst einer kleinen leuchtenden Gasflamme erhellt werden kann, durch das Prisma in das Fernrohr reflectirt wird. Als festen Punkt der Scala nahm Bunsen den Scalentheil 50 und liess diesen mit der intensiven gelben Natriumlinie zusammenfallen. Ein genaues Messen der Lage einer Spectrallinie gestattet ein Apparat, dessen mit einem Fadenkreuz versehenes Fernrohr eine Messtrommel nebst verschiebbarer Noniustheilung besitzt. Betrachtet man nun das Licht, welches ein Körper bei Weissgluth ausstrahlt, durch das Spectroskop, so zeigt es sich, dass hierbei alle festen und flüssigen Körper das gleiche ununterbrochene (continuirliche) Spectrum liefern, welches sich über »Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo bis Violett« erstreckt. Ganz anders verhalten sich aber glühende Gase: Diese geben ein gebrochenes (discontinuirliches) Spectrum, welches aus einzelnen mehr oder weniger zahlreichen hellen Linien von ganz bestimmter, mit Erhöhung der Temperatur sich nicht ändernder Lage besteht. An der Lage einer Linie lassen sich daher die Elemente erkennen, wenn man ihre bei hoher Temperatur flüchtigen Verbindungen (Chloride) in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen-Brenners bringt und die entstandene gefärbte Flamme vermittelst des Spectroskops beobachtet: Spectralanalyse. So strahlt glühender Natriumdampf nur gelbes Licht aus, das im gewöhnlichen Spectroskop eine intensiv gelbe Linie ergibt; eigentlich sind es zwei gelbe Linien, die aber so nahe bei einander liegen, dass sie nur in besonderen Apparaten mit grosser Streuung der Prismen sichtbar werden. — Die Spectralanalyse wurde zuerst von Bunsen und Kirchhoff mit wissenschaftlicher Schärfe begründet und ihre dabei aufgewandte mühsame Arbeit belohnte sich sehr bald durch die Entdeckung zweier neuen Metalle, des Cäsiums und Rubidiums, im Jahre 1860.

rüben, Cacao, Cafe, Thee, angetroffen wird. Das metallische Lithium bildet, aus dem Chlorlithium elektrolytisch abgeschieden, ein weiches, silberweisses Metall vom Schmelzpunkt 180° und dem specifischen Gewicht 0.59, das an der Luft mit intensivem Lichte verbrennt.

Lithiumchlorid, Chlorlithium, ClLi, krystallisirt wasserfrei in Octaëdern, zerfliesst an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich, analog dem Chlorcalcium, während die übrigen Alkalichloride in absolutem Alkohol schwer löslich sind; vgl. Chlorbaryum. Das Lithiumplatinchlorid hat, gleich dem Natriumsalz, die Formel $PtCl_6Li_2 \cdot 6H_2O$; cf. pag. 65.

Das in Wasser schwer lösliche **Lithiumcarbonat,** kohlensaure Lithium [Lithium carbonicum], CO_3Li_2, ist officinell; es wird dargestellt durch Kochen einer concentrirten Lösung von Lithiumchlorid mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium in Ammoniakflüssigkeit, wodurch es als weisses, körniges Pulver gefällt wird; es dient, wie die lithionhaltigen Mineralwässer, als Mittel gegen Gicht und Rheuma.[2])

Das noch schwerer lösliche **Lithiumphosphat,** phosphorsaure Lithium, PO_4Li_3, wird öfters zur quantitativen Bestimmung des Lithiums benützt.

Alle flüchtigen Lithiumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen-Brenners prachtvoll roth; das Spectrum dieser rothen Flamme besteht aus einer sehr glänzenden rothen Linie, Li_α, und einer schwachen gelben Linie, Li_β; spectroskopisch lassen sich noch weniger als $\frac{9}{1000000}$ mg CO_3Li_2 deutlich erkennen.

Auch die zu den Elementen der paaren Reihen gehörenden Metalle Kalium, Rubidium, Cäsium kommen in der Natur sehr verbreitet vor, letztere zwar immer nur in geringen, Kalium dagegen in bedeutenden Mengen.

---

[1]) Häufig rührt die Gicht her von einer Abscheidung der sehr schwer löslichen Harnsäure (siehe »Organische Chemie«) in den Gelenken u. s. f.; da nun harnsaures Lithium verhältnissmässig leicht löslich ist, sucht man durch innerlichen Gebrauch von Lithiumverbindungen die Harnsäure aus dem Körper zu entfernen.

Kalium.

K = 39.0.

Das Kalium bildet einen Bestandtheil vieler Silicate, wie Orthoklas (Feldspath), Kaliglimmer u. s. w.; als Sylvin, ClK, und Carnallit, $ClK \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, findet es sich in Salzlagern, letzterer in mächtigen Massen in Stassfurt bei Magdeburg. Die sogenannten Stassfurter Abraumsalze enthalten neben Carnallit hauptsächlich noch Kainit, $SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Im Meerwasser,[1]) im »Toten Meer«, in Soolen und Quellen finden sich Kaliumverbindungen, die auch der fruchtbare Ackerboden enthält. In diesen gelangen die Kaliumsalze durch Verwittern kaliumhaltiger Gesteine und aus der Ackerkrume gehen die Kaliumsalze über in die Pflanzen, welche ohne Kaliumzufuhr nicht gedeihen könnten. Die Pflanzen enthalten vorzugsweise das Kalium gebunden an organische Säuren, wesshalb beim Einäschern derselben Kaliumcarbonat zurückbleibt. Im Thierkörper sind Kaliumphosphat, Kaliumchlorid u. a. vorhanden, besonders reichlich finden sich Kaliumsalze in den Blutkörperchen, den Eiern, in der Milch und im Fleische, welches fast ganz frei ist von Natriumverbindungen. Sehr reich an Kaliumsalzen ist der Schweiss der Schafwolle.

Das metallische Kalium erhielt zuerst Davy 1807 durch Elektrolyse von Aetzkali,[2]) jetzt wird es dargestellt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumcarbonat mit Kohle[3]) in einer schmiedeeisernen Retorte bis zur Weissgluth, wobei man die

---

[1]) Die Verdunstung des Meerwassers in flachen Buchten, die schliesslich vom Ocean vollständig abgeschnitten waren, lieferten die Salzlager. Wie in Stassfurt finden sich auch in Kalucz (Galizien) Kalisalzlager. In letzterem kommt Kainit vor.

[2]) Im Kleinen kann man Kalium auch darstellen durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyankalium oder durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 2 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcalcium.

[3]) Ein derartiges inniges Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kalium erhält man durch Verglühen von rohem Weinstein; cf. pag. 76, Anm. 1.

Dämpfe in einer als Vorlage dienenden länglichen, flachen Büchse condensirt und die Vorlage, sobald sie mit Kalium angefüllt ist, in ein Gefäss mit Petroleum eintaucht; das rohe Kalium wird dann durch Destillation gereinigt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$CO_3K_2 + 2\,C = K_2 + 3\,CO.^{1})$$

Kalium ist ein silberweisses, glänzendes Metall vom specifischen Gewicht 0.875 (13°), das sich an der Luft leicht oxydirt. Bei 0° ist es spröde, bei 15° wird es wachsweich und bei 62.5° schmilzt es zu einer Quecksilber-ähnlichen Flüssigkeit; Bunsen. Es krystallisirt in quadratischen Octaëdern und verwandelt sich gegen 667° in einen grünen Dampf. Auf Wasser geworfen, zersetzt es das Wasser so energisch, dass der entwickelte Wasserstoff sich entzündet und mit violetter Flamme, der Farbe des glühenden Kaliumdampfes, verbrennt; zuletzt bleibt ein rothglühendes Kügelchen von Aetzkali, das auf dem Wasser rotirt und sich plötzlich unter Explosion im Wasser auflöst:

$$\overline{|K_2 + O|}\,H_2 = K_2O + H_2$$

und $K_2O + OH_2 = 2\,K{-}OH$; cf. pag. 39. f.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich Kalium unter Feuererscheinung und oft unter Explosion, mit Schwefel und Phosphor bei gelindem Erwärmen. Wegen seiner reducirenden Eigenschaften wurde es früher häufig benützt zur Darstellung des Bors und Siliciums aus deren Oxyden, des Magnesiums und Aluminiums aus deren Chloriden; jetzt wendet man aber meist das viel billigere Natrium an Stelle von Kalium an.

Zwischen 300 bis 400° nimmt Kalium 126 Raumtheile Wasserstoff auf, indem sich Kaliumwasserstoff, *Kaliumhydrogenid*, K_2H, bildet, eine glänzende, spröde,

[1]) Bei der Darstellung des Kaliums bildet sich häufig schwarzes Kohlenoxydkalium, welches sehr explosiv ist, was die Kaliumdarstellung zu einer gefährlichen Operation macht. Die Zusammensetzung des Kohlenoxydkaliums ist (COK)n, wahrscheinlich ist es aber $(COK)_6$, Hexaoxybenzolkalium, $C_6(OK)_6$.

krystalline Verbindung, die sich an der Luft von selbst entzündet.[1])

Wenn man dünne Scheiben metallischen Kaliums an trockener Luft liegen lässt oder Kaliumsuperoxyd[2]) mit metallischem Kalium erhitzt, so entsteht **Kaliumoxyd,** K_2O, ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt und dann zu einer grauweissen Masse erstarrt. Bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig. Mit einem Molekül Wasser zusammengebracht, erhitzt es sich zum Glühen und gibt **Kaliumhydroxyd,** Aetzkali,[3]) K—OH:

$$\begin{matrix} K\diagdown \\ K\diagup \end{matrix} O + \begin{matrix} H \\ \diagup \\ OH \end{matrix} = 2\,K-OH.$$

Zur Darstellung erhitzt man eine Lösung von einem Theil Kaliumcarbonat in zwölf Theilen Wasser in einem eisernen Kessel, setzt zur siedenden Lösung so lange Kalkbrei, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz einer Säure kein Kohlendioxyd, CO_2, mehr entwickelt:

$$CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CO_3Ca;$$

[1]) Vergl. pag. 47, Anm. 1. — Wird Kaliumwasserstoff im Vacuum erhitzt, so schmilzt er zunächst und erleidet erst über 200° eine theilweise Dissociation, die mit der Temperatur allmählich zunimmt. Es zeigt sich nun, dass diese Dissociation nicht allein von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig ist, dass einer gewissen Temperatur ein ganz bestimmter Druck — die Dissociationsspannung, Dissociationstension, entspricht, bei welchem eine weitere Zersetzung nicht mehr stattfindet. Und, wenn man den der Dissociationstemperatur entsprechenden Druck erhöht, tritt wieder eine Rückbildung von Kaliumwasserstoff ein. In analoger Weise verhalten sich alle exothermischen Verbindungen bei ihrer Dissociation, während die Zersetzung der endothermischen Verbindungen vom Druck unabhängig ist, und eine Vergrösserung des Drucks eine Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte nicht herbeizuführen vermag; cf. pag. 54, Anm. 1. Da die Erscheinungen der Dissociation grosse Aehnlichkeit aufweisen mit jenen der Verdampfung von Flüssigkeiten — cf. pag. 57, Anm. 1, so lässt dies schliessen auf einen engen Zusammenhang der Wirkungen der chemischen Affinität und der physikalischen Cohäsion.

[2]) Kaliumsuperoxyd, KO_2, cf. pag. 60, Anm. 1, entsteht als gelbe Masse, neben Kaliumoxyd, beim Verbrennen von Kalium in trockener Luft oder trockenem Sauerstoff.

[3]) Aetzkali bildet sich merkwürdigerweise auch, neben metallischem Kalium, beim Erhitzen von Kaliumoxyd im Wasserstoffstrom: K-O-K + H = K-O-H + K.

dabei muss das verdampfende Wasser ersetzt werden, weil sonst die umgekehrte Reaction[1]) eintritt. Sobald der gebildete kohlensaure Kalk, CO_3Ca, sich abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit abgezogen, in einer Silberschale, die von schmelzendem Aetzkali nicht angegriffen wird, eingedampft, geschmolzen und in Formen aus Silberblech gegossen. Gewöhnlich erhält man es so in Stangen: Kalium hydricum fusum, [Kalium causticum fusum], Lapis causticus in bacillis.[2]) Reines Aetzkali ist ein harter, spröder, weisser Körper von strahligem Gefüge, schmilzt unterhalb des Rothglühens zu einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit und verflüchtigt sich unzersetzt bei starker Rothgluth. Es ist sehr wichtig, *dass beim Erhitzen von K—OH eine Wasserabspaltung nicht stattfindet*, eine Eigenschaft, die die Hydroxyde der Alkalimetalle in charakteristischer Weise von den Hydroxyden der übrigen Metalle unterscheidet, welche letztere beim Erhitzen mehr oder weniger leicht wasserfrei werden.[3]) Aetzkali löst sich leicht in Alkohol, alkoholisches Kali, Tinctura kalina, in Wasser unter Erwärmen[4]) zu einer Lösung, die Kalilauge genannt wird; die officinelle Kalilauge [Liquor Kalii caustici] enthält 15 Procent

[1]) Denn eine concentrirte Lösung von Aetzkali zersetzt kohlensauren Kalk: $CO_3Ca + 2KOH = Ca(OH)_2 + CO_3K_2$.

[2]) Wenn, wie gewöhnlich, das zur Darstellung benützte Kaliumcarbonat nicht chemisch rein war, so gehen dessen Verunreinigungen in das Aetzkali über. Letzteres reinigt man durch Auflösen in reinem Alkohol, Filtriren von den ungelösten Beimengungen, und Abdampfen in einer Silberschale: Kalium causticum alcohole depuratum. Chemisch reines Aetzkali erhält man auch durch Umsetzung von Kaliumsulfat mit Aetzbaryt, durch Schmelzen von Salpeter mit Kupfer und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, sowie durch Auflösen von Kaliummetall in destillirtem Wasser.

[3]) Nur das Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, gleicht in dieser Hinsicht den Alkalihydroxyden; siehe bei Baryum.

[4]) Wegen Bildung des Hydrates, $KOH \cdot 2H_2O$, welches aus einer heiss concentrirten Lösung in Rhomboëdern auskrystallisirt. — Das Wasser in der Verbindung, $KOH \cdot 2H_2O$, wird, wie auch bei anderen krystallisirten und wasserhaltigen Körpern, **Krystallwasser** genannt. Eine Structurformel für derartige Verbindungen mit Krystallwasser lässt sich zur Zeit nicht aufstellen, weshalb sie auch zu den sogenannten molekularen Verbindungen (Additionsproducten) gerechnet werden.

KOH. Kalilauge schmeckt sehr ätzend, greift die Haut und andere thierische, sowie pflanzliche Stoffe an.[1])

Aetzkali zerfliesst an der Luft und nimmt zugleich, wie jede starke Base,[2]) energisch Kohlensäure (Kohlendioxyd) aus der Luft auf, wobei kohlensaures Kalium entsteht. Das Aetzkali ist eine der stärksten Basen und neutralisirt auch die stärksten Säuren[3])

---

[1]) Concentrirte Kalilauge lässt sich daher nicht durch Papier filtriren; starke Kalilauge wird, ebenso wie festes Aetzkali benützt zur Absorption von Kohlendioxyd, CO_2, in der chemischen Analyse. Da festes Aetzkali Wasser begierig anzieht, gebraucht man es auch als Trockenmittel für gewisse Gase und Flüssigkeiten. In der Chirurgie findet es Verwendung als »Aetzmittel« und in grosser Menge in der Seifensiederei zur Herstellung der Schmierseifen.

[2]) Die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxyde ist, dass sie sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen vereinigen. Sie können aufgefasst werden als Wasser, dessen Wasserstoff durch Metallatome ersetzt wurde: $\overset{I}{H}-O-\overset{I}{H}$ und $\overset{I}{K}-O-\overset{I}{K}$; $\overset{II}{H_2}\,O$ und $\overset{II}{Ca}\,O$ — das zweiwerthige Calcium ersetzt (substituirt) natürlich zwei einwerthige H-Atome u. s. f. Wird jeweils nur ein H-Atom des Wassers durch Metallatome ersetzt, so hat man die Hydroxyde: $H-OH$ und $\overset{I}{K}-OH$, $\overset{I}{H}-OH$ und $\overset{II}{Ca}\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ u. s. f. Die in Wasser löslichen basischen Hydroxyde besitzen eine alkalische Reaction, d. h. sie färben rothes Lackmuspapier blau und gelbes Curcumpapier braun; cf. pag. 58, Anm. 3. Am leichtesten lösen sich in Wasser die »Alkalien« genannten Hydroxyde der Alkalimetalle, weniger leicht die Hydroxyde der Metalle der alkalischen Erden, während die andern Metallhydroxyde in Wasser so gut wie unlöslich sind, mit Ausnahme des Thalliumhydroxyds, $Tl-OH$, welches in Wasser leicht löslich ist, und der Hydroxyde von Magnesium, Blei, Silber, die sich nur spurenweise in Wasser auflösen.

[3]) Die sauren Oxyde vereinigen sich mit Wasser zu Säuren, welche blaues Lackmuspapier röthen; cf. pag. 58, Anm. 3; z. B. Schwefelsäureanhydrid, $\overset{VI}{S}O_3 + OH_2 = \overset{VI}{S}O_4H_2$, Schwefelsäure. Die moderne Chemie definirt die Säuren als solche Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Metallatome ersetzt werden können. Naturgemäss substituirt ein einwerthiges Metallatom je ein H-Atom, ein zweiwerthiges Metallatom je zwei H-Atome, ein dreiwerthiges Metallatom je drei H-Atome u. s. w. Man unterscheidet Wasserstoffsäuren, d. h. Säuren, die keinen

vollständig. Bei derartigen Neutralisationen bilden sich stets Salze;[1]) z. B. erhält man **Kaliumchlorid,** Chlorkalium, ClK, Kalium chloratum durch Neutralisiren von Kalilauge mit Salzsäure:

$$K|\overline{OH+H}|Cl = KCl + OH_2;^{2})$$

Sauerstoff enthalten, wie Chlorwasserstoff, ClH, Bromwasserstoff, BrH, und Jodwasserstoff, JH, und Sauerstoffsäuren oder Oxysäuren. Je nachdem nun in einer Säure 1, 2, 3.... H-Atome durch 1, 2, 3.... einwerthige Metallatome ersetzbar sind, nennt man die Säuren ein-, zwei-, drei- und mehrbasisch. Bei den Sauerstoffsäuren wird die Anzahl der ersetzbaren H-Atome angezeigt durch die in der Säure vorhandenen Hydroxylgruppen: Salpetersäure, $NO_3H = NO_2(OH)$, ist einbasisch, Schwefelsäure, $SO_4H_2 = SO_2(OH)_2$, ist zweibasisch, Phosphorsäure, $PO_4H_3 = PO(OH)_3$, ist dreibasisch u. s. f. ClH, BrH und JH sind selbstverständlich einbasisch.

[1]) Die Salze werden gewöhnlich abgeleitet von den Säuren, d. h. sie sind Säuren, deren Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metallatome ersetzt ist, z. B. $\overline{Cl}-H$, Salzsäure und $Cl-K$, Chlorkalium; NO_3H, Salpetersäure und NO_3K, salpetersaures Kalium u. s. w. Sind in einer Säure alle disponiblen H-Atome durch Metallatome ersetzt, so hat man die normalen Salze, wie ClK, SO_4K_2, PO_4K_3; da die normalen Salze meist neutral reagiren, werden sie auch neutrale Salze genannt, letztere Bezeichnung ist jedoch nicht ganz zutreffend, da es auch normale Salze mit alkalischer und normale Salze mit saurer Reaction gibt; cf. pag. 64, Anm. 2. — Einbasische Säuren geben, da sie nur ein disponibles H-Atom enthalten, auch nur eine Reihe von Salzen: I I I II III
ClK, ClNa, ClLi, Cl_2Ca, Cl_3Al u. s. f., mehrbasische Säuren dagegen mehrere Reihen von Salzen; und zwar liefern zweibasische Säuren je zwei Reihen von Salzen, je nachdem ein H-Atom oder alle beide H-Atome substituirt sind; die ersteren nennt man primäre oder saure Salze, z. B. SO_4KH, saures schwefelsaures Kalium; die letzteren secundäre oder normale Salze, SO_4K_2, schwefelsaures Kalium; dreibasische Säuren ergeben demnach drei Reihen von Salzen: primäre, wenn ein H-Atom ersetzt ist, z. B. PO_4KH_2, secundäre, wenn zwei H-Atome ersetzt sind, z. B. PO_4K_2H, und tertiäre (normale), wenn alle drei H-Atome ersetzt sind, z. B. PO_4K_3 u. s. f.

[2]) Auf dieser Gleichung beruhen auch die Titrirmethoden der **„Acidimetrie** und **Alkalimetrie“**. Der Endpunkt einer Titration wird in diesem Falle erkannt durch den Farbenumschlag, welchen ein als »Indicator« dienender, der zu titrirenden Flüssigkeit zugesetzter Farbstoff erleidet. **Indicatoren** sind: Lackmustinctur, welche von Säuren roth, von Alkalien blau gefärbt wird;

wird die entstandene Lösung eingedampft, dann hinterbleiben die glasglänzenden, würfelförmigen Krystalle des Chlorkaliums (spec. Gew. 1.9), welche farblos und

---

Methylorange (siehe organische Chemie) wird durch Säuren rosenroth — Kohlensäure, Oxalsäure u. s. f. verändern jedoch Methylorange nicht — durch Basen gelb, Cochenilletinctur durch Säuren gelb, durch Alkalien violettroth gefärbt — auch auf Cochenilletinctur wirkt Kohlensäure nicht ein; Phenolphtaleïn (siehe organische Chemie) bleibt von Säuren unverändert und wird durch Alkalien schön purpurroth. Lackmustinctur kann allgemeine Anwendung finden, man muss aber Alkalicarbonate kochend titriren, weil sonst die gelöste Kohlensäure die Lackmustinctur weinroth färbt und dadurch einen Farbenumschlag vor dem wirklichen Eintritt der Neutralisation hervorruft. Methylorange und Cochenilletinctur sind sowohl für Alkalien als Alkalicarbonate ohne Weiteres brauchbar; Phenolphtaleïn benützt man am besten zur Titration von Säuren mit Alkalien, wobei der Umschlag von farblos in purpurroth sehr charakteristisch ist; für Ammoniak ist Phenolphtaleïn kaum zu empfehlen, weil letzteres mit Ammoniak an und für sich eine farblose Verbindung eingeht. Zum Titriren benützt man stets Lösungen von bekanntem Gehalt; damit nun ein ccm der einen Lösung, z. B. des Alkalis, direct übereinstimmt mit einem ccm der andern Lösung, z. B. der Säure, so dass sich 1 ccm Alkali und 1 ccm Säure unter allen Umständen neutralisiren, löst man die Aequivalentgewichte der Substanzen in Grammen zu einem Liter auf. Eine derartige Lösung heisst Normal-Lösung im Gegensatz zu den empirischen Lösungen mit beliebigem, aber auch genau bekanntem Gehalte. Eine **Normal-Lösung** ist also derart beschaffen, dass sie das Aequivalentgewicht einer Substanz in Grammen zum
I II III IV
Liter gelöst enthält. Wie nun 1 H äquivalent ist $^1/_2$ O, $^1/_3$ N, $^1/_4$ Sn, so sind natürlich nur einsäurige Basen und einbasische Säuren direct äquivalent; bei einer zweisäurigen Base oder zweibasischen Säure ist das Aequivalent-Gewicht daher gleich dem halben Molekular-Gewicht, bei einer dreisäurigen Base resp. dreibasischen Säure das Aequivalent-Gewicht gleich dem dritten Theil des Molekular-Gewichtes: *Aequivalent sind*

$$1\ KOH = {}^1/_2 K_2 CO_3 = {}^1/_2 Ca(OH)_2 = {}^1/_3 Al(OH)_3 = {}^1/_6 Al_2(SO_4)_3 \text{ u. s. f.}$$
$$= 1\ HCl = {}^1/_2 H_2 SO_4 = {}^1/_2 C_2 O_4 H_2 \cdot 2\ H_2 O = {}^1/_3 PO_4 H_3 \text{ u. s. f.}$$

Man verwendet bei den Titrationen nur ausnahmsweise $^1/_1$- oder $^1/_2$-Normallösungen, sondern gewöhnlich $^1/_{10}$-Normallösungen, welche den zehnten Theil des Aequivalent-Gewichtes in g zum Liter gelöst enthalten. Für die Alkalimetrie und Acidimetrie benützt man als »Urtitersubstanz« am besten $^1/_2$-Normal-Oxalsäure, indem man das halbe Aequivalent-Gewicht der chemisch reinen (womöglich selbst gereinigten) und krystallisirten Oxalsäure =

durchsichtig sind und rein salzig schmecken.[1]) Die Würfel des Chlorkaliums enthalten, wie viele ohne Krystallwasser krystallisirende Salze, Spuren von Wasser mechanisch eingeschlossen, weshalb sie beim Erhitzen verknistern (decrepitiren): »Decrepitationswasser«. Chlorkalium schmilzt bei 738° und verflüchtigt sich ziemlich leicht bei starker Rothgluth. Am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsen-Brenners gebracht, färbt es diese, wie alle Kaliumverbindungen, violett;[2]) im Spectroskop ergibt die Kaliumflamme eine rothe Linie, K_α, und eine violette Linie, K_β. Die concentrirte wässerige Lösung des Chlorkaliums wird durch Ueberchlorsäure, ClO_4H, gefällt; es entsteht ein weisser krystalliner Niederschlag von **überchlorsaurem Kalium**, Kaliumperchlorat, ClO_4K, (siehe auch bei Chlor), welcher in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist:

$$ClO_4\boxed{H + Cl}K = ClO_4K + HCl.$$

Mit Weinsäure, $C_4H_4O_6H_2$,[3]) entsteht ein weisser

$\frac{C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O}{4} = \frac{24+64+2+36}{4} = \frac{126}{4} = 31.5$ Gramm zum Liter auflöst. Durch fünffache Verdünnung dieser hat man dann stets $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure zum Gebrauche fertig. Mit der $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure stellt man hierauf die $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, mit letzterer die $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, die $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure u. s. w. ein.

[1]) Naturgemäss zeigt daher die Lösung von Chlorkalium in Wasser neutrale Reaction. — Im Grossen wird Chlorkalium hauptsächlich aus dem Stassfurter Carnallit dargestellt und dient dann weiterhin zur Herstellung von CO_3K_2, Potasche, nach dem Leblanc-Verfahren.

[2]) Um die violette Kaliumflamme neben der gelben, die erstere verdeckenden Natriumflamme zu erkennen, betrachtet man die Flamme durch ein blaues Glas von genügender Dicke, welches nur die blauen und violetten Lichtstrahlen hindurchlässt, die gelben aber vollkommen absorbirt.

[3]) Vergl. pag. 65. — Die Weinsäure ist Dioxybernsteinsäure, $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix}$ und wegen der beiden Carboxylgruppen, — COOH, eine zweibasische Säure; cf. organische Chemie.

krystalliner Niederschlag von **saurem weinsaurem Kalium**, primärem Kaliumtartrat, *Weinstein*, [Tartarus depuratus],[1]) $C_4H_4O_6KH$, der sich in Wasser schwer, in Alkohol nicht löst:

$$C_4H_4O_6H_2 + ClK = C_4H_4O_6KH + HCl.$$

Schwefelsaures Aluminium, $(SO_4)_3Al_2$ (siehe dieses) liefert einen weissen krystallinen Niederschlag von **Alaun**, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$,[2]) der beim Kochen der Flüssigkeit in Lösung geht, beim Erkalten sich wieder ausscheidet; es entsteht zunächst schwefelsaures Kalium, SO_4K_2, neben Aluminiumchlorid, $AlCl_3$:

$$(SO_4)_3Al_2 + 6\,ClK = 2\,AlCl_3 + 3\,SO_4K_2,$$[3])

welches sich dann mit dem noch vorhandenen Aluminiumsulfat verbindet zu Alaun:

$$(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 24H_2O = (SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24H_2O.$$

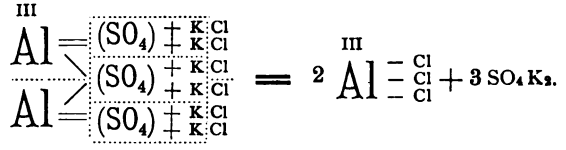
Auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid[4]) bildet

---

[1]) Weinstein löst sich in Sodalösung, CO_3Na_2, unter Aufbrausen, CO_2, zu Seignette-Salz, **weinsaurem Kalium-Natrium**, $C_4H_4O_6KNa$, **[Tartarus natronatus]**: $2\,C_4H_4O_6KH + CO_3Na_2 = 2\,C_4H_4O_6KNa + CO_2 + H_2O$; beim Glühen hinterbleibt ein Rückstand, bestehend aus Kohle und kohlensaurem Kalium-Natrium, CO_3KNa, welches letztere zum »Aufschliessen« unlöslicher Verbindungen, wie Silicate, dient: $C_4H_4O_6KNa$ (geglüht) $= CO_3KNa + 2\,C + CO + 2\,H_2O$. Weinstein aber ergibt beim Glühen ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium, CO_3K_2, das einerseits zur Darstellung des Kaliums, cf, pag. 68, andererseits zur Herstellung reiner Potasche, siehe weiter unten, benützt wird: $2\,C_4H_4O_6KH$ (geglüht) $= CO_3K_2 + 3\,C + 4\,CO + 5\,H_2O$.

[2]) Die Alaune, $(SO_4)_3\overset{III}{R_2} \cdot SO_4\overset{I}{M_2} \cdot 24\,H_2O$, sind Doppelsalze der schwefelsauren Alkalien mit den Sulfaten von dreiwerthigen Elementen, wie Al, Cr, Fe, Mn; siehe bei Aluminium.

[3]) Structurchemisch:



[4]) Die Platinchlorid genannte Flüssigkeit enthält aber kein $PtCl_4$, sondern Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2 = PtCl_4 \cdot 2\,ClH$, welche mit 6 Mol. Wasser in braunrothen, sehr zerfliesslichen Prismen krystallisirt.

sich ein gelber, krystalliner Niederschlag von **Kaliumplatinchlorid,** platinchlorwasserstoffsaurem Kalium, $PtCl_6K_2$, cf. pag. 65, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht sich löst und daraus in röthlich gelben Octaëdern krystallisirt:

$$PtCl_6H_2 + 2\,ClK = PtCl_6K_2 + 2\,HCl.$$

Da Kaliumplatinchlorid in Alkohol ganz unlöslich ist, und die entsprechende Natriumverbindung, $PtCl_6Na_2 \cdot 6\,H_2O$, in Alkohol sehr leicht sich auflöst, so bildet dieser Körper den sichersten Nachweis des Kaliums auf nassem Wege[1]) und dient zugleich zur quantitativen Trennung des letzteren vom Natrium.[2])

Durch Auflösen von Brom (siehe dieses) in Kalilauge, Eindampfen der Lösung und Glühen des aus Bromkalium, sowie bromsaurem Kalium bestehenden Rückstandes für sich oder mit Kohle erhält man **Kaliumbromid,** Bromkalium, BrK, [Kalium bromatum]; beim Glühen wird nämlich das bromsaure Kalium zersetzt in Bromkalium und Sauerstoff:

$$BrO_3K \text{ (geglüht)} = BrK + O_3, \text{ und}$$
$$BrO_3K + 3\,C = BrK + 3\,CO.$$

Die geglühte Salzmasse wird ausgelaugt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das, wie Chlorkalium, in Würfeln krystallisirende Bromkalium schmeckt stechend salzig, schmilzt bei 703° und verflüchtigt sich bei Weissgluth; es ist ein werthvolles Arzneimittel, das namentlich bei Nervenleiden (entweder allein oder mit gleichen Theilen Bromnatrium und Bromammonium) gegeben wird.

---

[1]) Viel empfindlicher als dieser Nachweis des Kaliums ist natürlich die Flammenreaction, lassen sich doch mit dem Spectroskop noch $\frac{1}{1000}$ mg chlorsaures Kalium erkennen.

[2]) Die Löslichkeit des tiefrothen Natriumplatinchlorides, $PtCl_6Na_2 \cdot 6\,H_2O$, in Alkohol beruht auf dem Krystallwassergehalt des Salzes. Bei der quantitativen Trennung darf man daher die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte Lösung von KCl und NaCl nur bis zur syrupösen Consistens eindampfen, denn auch das wasserfreie Natriumplatinchlorid ist in Alkohol unlöslich; bei der Trennung findet am besten 80-procentiger Alkohol Verwendung.

Auf ähnliche Weise, wie das Bromid aus Brom, stellt man **Kaliumjodid,** Jodkalium, JK, [Kalium jodatum] dar[1]) aus Jod und Kalilauge. Auch Jodkalium krystallisirt in Würfeln, welche selten durchsichtig sind, schmilzt bei 639° und verdampft leicht bei stärkerem Erhitzen. In der Medicin findet es vielfach, äusserlich und innerlich, Anwendung, vorzüglich bei scrophulösen und syphilitischen Krankheiten. — Eine wässerige Lösung von Jodkalium löst Jod auf, indem die Löslichkeit des Jodes verursacht wird durch die Bildung von Kaliumtrijodid, J_3K,[2]) welches sich aus einer mit Jod gesättigten concentrirten Lösung von Jodkalium in Form fast schwarzer, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 45° abscheidet.

Wenn man Chlor (siehe dieses) in heisse, concentrirte Kalilauge[3]) einleitet, so bildet sich **Kaliumchlorat,** chlorsaures Kalium, ClO_3K, [Kalium chloricum], neben Chlorkalium, welches letztere beim Abkühlen in Lösung bleibt, während das schwer lösliche chlorsaure Kalium sich krystallinisch abscheidet:

$$6\,KOH + 6\,Cl = ClO_3K + 5\,ClK + 3\,H_2O.$$

---

[1]) Jodkalium wird auch dargestellt, indem man Eisenpulver mit Jod und Wasser verreibt, das entstandene Eisenjodür, FeJ_2, welches übrigens stets noch überschüssiges Jod in Lösung hält, hierauf durch Kochen mit Potasche, CO_3K_2, umsetzt zu löslichem Jodkalium und unlöslichem $Fe_3O_4 \cdot H_2O$, Aethiops martialis; vgl. bei Eisen.

[2]) Dieser von Johnson entdeckte Körper besitzt erneutes Interesse, weil vor kurzer Zeit Wells die analogen Cäsium- und Rubidiumverbindungen, J_3Cs und J_3Rb, sowie gemischte Trihalogenide der Alkalimetalle dargestellt hat.

[3]) Bei der Einwirkung von Chlor auf kalte Kalilauge verläuft aber die Reaction nach der Gleichung: $2\,KOH + 2\,Cl = ClOK + ClK + H_2O$, d. h. es entsteht, neben Chlorkalium, **Kaliumhypochlorit,** unterchlorigsaures Kalium, ClOK, welches nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. In der Bleicherei benützt man seine Lösung unter dem Namen »Eau de Javelle«, Liquor Kalii hypochlorosi. — Die Thatsache, dass man beim Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge chlorsaures Kalium erhält, legt den Gedanken nahe, dass letzteres seine Bildung einer Umlagerung von ClOK verdankt. In Wirklichkeit findet eine solche beim Kochen der Lösung des ClOK auch statt: $3\,ClOK = ClO_3K + 2\,ClK$; vgl. übrigens bei Chlor.

Da aber hierbei nur ein Fünftel des Kaliums als chlorsaures Kalium erhalten wird, sättigt man im Grossen Kalkmilch, die 20 Procent gelöschten Kalk (siehe Calcium) enthält, mit Chlor, dampft alsdann mit der nöthigen Menge Chlorkalium bis zum specifischen Gewicht 1.13 ein und lässt krystallisiren; es setzt sich nämlich das beim Eindampfen entstandene[1]) chlorsaure Calcium, $(ClO_3)_2Ca$, mit dem Chlorkalium um, zu schwer löslichem chlorsaurem Kalium und sehr leicht löslichem Chlorcalcium, $CaCl_2$.

$$(ClO_3)_2Ca + 2\,ClK = 2\,ClO_3K + CaCl_2.$$

Das chlorsaure Kalium krystallisirt in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinen Blättchen oder Tafeln; es schmeckt schwach salzig, kühlend, schmilzt bei 334° ohne Zersetzung und beginnt von 352° ab unter Sauerstoffentwickelung sich zu zersetzen.[2]) 100 Theile Wasser von 15° lösen 6 Theile des Salzes. Dasselbe wird in der Medicin meist in Form von Gurgelwasser bei Entzündungen der Mund- und Rachenhöhle benutzt.

Neutralisiren von Kalilauge mit Salpetersäure ergibt **Kaliumnitrat,** salpetersaures Kalium, NO_3K, [Kalium nitricum], Salpeter:

$$K-\boxed{OH + H}\,NO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

In der Technik gewinnt man den Salpeter[3]) durch Um-

[1]) Auch hier bildet sich beim Sättigen der Kalkmilch mit Chlor zunächst unterchlorigsaures Calcium, das beim Eindampfen der Flüssigkeit in chlorsaures Calcium verwandelt wird: $2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = (ClO)_2Ca + Cl_2Ca + 2\,H_2O$ und $3\,(ClO)_2Ca$ (erhitzt) $= (ClO_3)_2Ca + 2\,Cl_2Ca$.

[2]) Vgl. bei Sauerstoff und Chlor.

[3]) Im Ackerboden bildet sich Salpeter in Folge der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, indem durch die Lebensthätigkeit von Bacterien das entstehende Ammoniak zu salpetriger und schliesslich zu Salpetersäure oxydirt wird, welche sich mit dem Kalium des Bodens (aus dem verwitternden Feldspath u. a.) verbindet zu salpetersaurem Kalium; der an Mauern von Abtritten und Viehställen auswitternde »Mauersalpeter«, der seine Bildung dem gleichen Processe verdankt, ist salpetersaures Calcium, $(NO_3)_2Ca$. In Ostindien benützt man daher zur Gewinnung des Rohsalpeters die Erde in der Nähe von Wohnungen, welche Erde den Harn der Bewohner und des Viehes, aber sonst keine anderen organischen Substanzen aufgenommen hat. Ferner mischt man in den

setzung des billigen Natronsalpeters (Chilisalpeters, siehe bei Natrium) mit Chlorkalium:

$$NO_3\,\overline{|Na + Cl|}\,K = NO_3K + ClNa.$$

Zu diesem Zweck löst man gleiche Moleküle der beiden Salze in kochendem Wasser, concentrirt die Lösung bis zum specifischen Gewicht 1.5, wobei Chlornatrium (Kochsalz) ausfällt; nach dem Entfernen des Kochsalzes wird die klare Lösung fortwährend umgerührt, um dadurch beim Abkühlen derselben den Salpeter als feines, krystallines Pulver, sog. Salpetermehl abzuscheiden. Man nennt diesen Vorgang »gestörte Krystallisation«, da grosse Krystalle nur bei ruhigem, langsamen Krystallisiren verdünnter Salzlösungen entstehen können. Die grossen Krystalle sind aber meist unreiner, wie das feinkrystalline Pulver derselben Substanz, indem sie leicht grössere Mengen Mutterlauge einschliessen, so dass man es vorzieht, durch Rühren oder Schütteln und gleichzeitiges Abkühlen der heiss concentrirten Lösungen die Substanzen fein krystallin abzuscheiden; namentlich wichtig ist letztere Operation für das Reinigen der Körper durch Umkrystallisiren. Der Salpeter[1]) krystallisirt gewöhnlich in farblosen, durchsichtigen rhombischen Prismen, manchmal aber auch in Rhomboëdern; er ist also dimorph. Er schmeckt scharf und bitterlich kühlend, löst sich in Wasser unter Abkühlung (daher seine Anwendung als »Kühlmittel«), schmilzt bei 340°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Sauerstoff und **Kaliumnitrit,**[1]) salpetrigsaures Kalium, NO_2K, welches bei noch höherer Temperatur weiter zerfällt in Kaliumoxyd,

---

»Salpeterplantagen« heisser Länder thierische Abfälle mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen und begiesst die mit diesem Material aufgeschichteten Haufen zeitweilig mit Mistjauche oder Urin. Nach zwei bis drei Jahren wird die äussere Schicht abgekratzt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge enthält ausser Kaliumnitrat auch noch die Nitrate des Calciums, Magnesiums, sowie deren Chloride; sie wird nun mit Holzaschenlauge oder Potasche versetzt, eingedampft, bis das meiste Chlorkalium ausgeschieden ist, von dem man abgiesst und krystallisiren lässt; auf ähnliche Weise reinigt man den indischen Rohsalpeter.

[1]) Siehe übrigens auch Stickstoff und dessen Oxyde.

Sauerstoff und Stickstoff. Der Salpeter wird vielfach benützt, so in der Medicin — mit Salpeter getränktes Filtrirpapier ist als Charta nitrata officinell, zum Einpöckeln des Fleisches, in der Feuerwerkerei; seine Hauptanwendung findet er jedoch in der Fabrication des Schiesspulvers.[1])

Leitet man Kohlendioxyd, CO_2, in Kalilauge, dann bildet sich zunächst **Kaliumcarbonat**, kohlensaures Kalium, CO_3K_2, Potasche:

$$CO_2 + 2\,KOH = CO_3K_2 + H_2O;$$

bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd entsteht **primäres** oder **saures Kaliumcarbonat**, saures kohlensaures Kalium, CO_3KH, [Kalium bicarbonicum], welches sich, wenn die angewandte Kalilauge concentrirt genug war, in grossen 1:4 löslichen Krystallen des monoklinen Systems ausscheidet:[2])

[1]) Da der Chilisalpeter, NO_3Na, mit brennbaren Körpern weniger verpufft als Kalisalpeter, und ersterer sehr hygroskopisch d. h. an feuchter Luft zerfliesslich ist, kann man denselben nicht zur Herstellung von Schiesspulver verwenden; aus diesem Grunde wird er, wie oben angegeben, vermittelst Chlorkalium in Kalisalpeter übergeführt: Conversionssalpeter. Das Schiesspulver ist ein Gemisch von Kohle, Salpeter und Schwefel; obwohl die Zusammensetzung der verschiedenen Pulversorten nicht genau die gleiche ist, nähert sich jene doch dem Verhältniss von zwei Mol. Salpeter (74.9 Proc.), auf ein At. Schwefel (11.8 Proc.) und drei At. Kohlenstoff (13.3 Proc.), weshalb für die Verbrennung des Schiesspulvers folgende Gleichung sich aufstellen lässt: $2\,NO_3K + S + 3\,C = K_2S + N_2 + 3\,CO_2$. Dass aber in Wirklichkeit die Verbrennung des Schiesspulvers ein viel complicirterer Vorgang ist, leuchtet schon darum ein, weil die zur Herstellung des Pulvers verwendete Rothkohle ziemliche Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthält; auch fanden Bunsen und Schischkoff, dass in den beim Verbrennen des Pulvers sich entwickelnden Gasen, neben N und CO_2, noch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff vorhanden und in dem Verbrennungsrückstand, ausser Schwefelkalium, K_2S (pag. 85), noch Kaliumsulfat, -sulfit, -thiosulfat, -carbonat und andere Salze enthalten sind. Nach Abel und Noble bilden sich bei der Verbrennung von 1 g Pulver ungefähr 0.57 g feste und 0.43 g gasförmige Producte; dabei nehmen die nicht verdichtbaren Gase das 280fache Volumen (reducirt auf 0° und 760 mm Druck) des Pulvers ein; die Verbrennungstemperatur ist ungefähr 2200° und die theoretische Arbeit eines Grammes Pulver ungefähr 332000 Grammmeter.

[2]) Technisch dargestellt wird das Kalium bicarbonicum durch Sättigen einer möglichst concentrirten Lösung von Potasche mit Kohlen-

$$CO_3K_2 + H_2O + CO_2 = 2\,CO_3KH.$$

Beim Erhitzen des Bicarbonats über 190° tritt wieder die umgekehrte Reaction ein:

$$2\,CO_3KH \text{ (geglüht)} = CO_3K_2 + H_2O + CO_2,$$

weshalb man im Grossen durch Glühen von reinem Bicarbonat die chemisch reine Potasche, CO_3K_2, [Kalium carbonicum] darstellt.[1]) Dieselbe ist ein weisses, körniges Pulver oder eine weisse Masse von stark alkalischer Reaction und alkalischem, aber wenig ätzendem Geschmack. Sie schmilzt bei 838° unter Verlust von etwas Kohlendioxyd: *Die grosse Beständigkeit der Alkalicarbonate beim Erhitzen bildet eine sehr charakteristische Eigenschaft der Alkalimetalle;* die Carbonate aller anderen Metalle werden beim Glühen mehr oder weniger leicht zersetzt.[2]) Die Potasche löst sich sehr leicht in Wasser, ist stark hygroskopisch, zerfliesst an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit: Weinsteinöl, *Oleum tartari per deliquium.* Aus ihrer concentrirten Lösung krystallisirt monoklines, $2\,CO_3K_2 \cdot 3\,H_2O$, welches bei 100° in ein weisses Pulver, $CO_3K_2 \cdot H_2O$, zerfällt, das bei 130° das Wasser vollständig verliert. In Weingeist, in welchem alle Kaliumsalze schwer oder unlöslich sind, ist auch Potasche unlöslich. Früher erhielt man die Potasche ausschliesslich aus der Asche von Landpflanzen[3]) (Holzasche, etc.), indem man die Asche aus-

---

dioxyd, wobei das schwer lösliche Bicarbonat ausfällt, oder durch Absorption von Kohlendioxyd durch angefeuchtete reine Potasche und Umkrystallisiren des Productes aus warmem Wasser. Wegen seiner Schwerlöslichkeit erhält man das Salz sehr leicht in völlig reinem Zustande.

[1]) Früher stellte man reine Potasche aus dem für diesen Zweck viel zu theuren Weinstein, $C_4H_4O_6KH$, durch Glühen und Auslaugen der geglühten Masse dar: $2\,C_4H_4O_6KH \text{ (geglüht)} = CO_3K_2 + 4\,CO + 3\,C + 5\,H_2O$; beim Auslaugen hinterbleibt die Kohle und man dampfte die klare Lösung in einer Silberschale zur Trockene; heute noch führt die so erhaltene reine Potasche den Namen »Weinsteinsalz«, Sal tartari.

[2]) Nur das Baryumcarbonat verhält sich noch beim Glühen wie die Alkalicarbonate, wie denn überhaupt das Baryum grosse Aehnlichkeit mit den Alkalien zeigt.

[3]) Die Asche der Seepflanzen enthält hauptsächlich Natriumverbindungen, und es ist interessant, dass in Landpflanzen, die man

laugte, die klare Lauge abgoss, eindampfte und den braunen Rückstand in irdenen Töpfen (Pot, daher der Name Potasche) weiss brannte: rohe oder calcinirte[1]) Potasche, [Kalium carbonicum crudum]. Letztere gewinnt man ferner durch Auslaugen von Schlempekohle[2]) und der Asche von Schafschweiss-Kohle[3]), sowie in noch grösseren Mengen aus dem Stassfurter Chlorkalium resp. schwefelsauren Kalium nach dem Leblanc'schen Verfahren (siehe kohlensaures Natrium.) Die so dargestellte rohe Potasche enthält bis zu 18 Procent fremde Salze, u. a. Chlorkalium, schwefelsaures Kalium und kohlensaures Natrium. Durch methodische Wiederholung des in der Anm. 2 beschriebenen Krystallisationsprozesses kann man den Gehalt an kohlensaurem

---

am Strande der See anpflanzte, allmählich das Kalium durch Natrium verdrängt wurde, und umgekehrt bei Strandpflanzen, wie Salsola Soda, nach einigen Jahren der Verpflanzung in's Binnenland das Natrium fast vollkommen verschwunden und an dessen Stelle Kalium getreten war. — Noch jetzt gewinnt man grosse Mengen Potasche aus der Asche von Landpflanzen in Canada, Nord-Amerika, Mähren, Süd-Russland, Ungarn u. a. O.

[1]) Calciniren nennt man das Glühen wasserhaltiger und einen feuerfesten Rückstand liefernder Substanzen, um dieselben dadurch wasserfrei zu machen. Calciniren wird aber auch öfters in dem Sinne »einen Körper der trockenen Destillation unterwerfen« gebraucht.

[2]) Die bei der Rübenzucker-Fabrication als Nebenproduct auftretende Melasse wird mit Wasser verdünnt und in alkoholische Gährung versetzt; nach dem Abdestilliren des entstandenen Alkohols (siehe organische Chemie), wird die restirende Schlempe eingedampft und verglüht, wobei die Schlempekohle als schwarze, poröse Masse zurückbleibt. Die durch Auslaugen der Schlempekohle und Klären erhaltene Lösung wird etwas eingedampft, um zuerst schwefelsaures Kalium, sowie kohlensaures Natrium abzuscheiden. Die hiervon befreite Lauge gibt beim Erkalten eine Krystallisation von Chlorkalium und wenig schwefelsaurem Kalium. Durch weiteres Eindampfen und Abkühlen resultirt dann ein Gemisch von viel Potasche, wenig Soda mit geringen Mengen Chlorkalium, sowie schwefelsaurem Kalium, welches Gemisch der Schlempelauge wieder zugesetzt wird, um den Reinigungsprocess nochmals durchzumachen.

[3]) Die Schaffliesse werden nämlich zur Reinigung mit Wasser ausgewaschen; die dabei entstehende braune Flüssigkeit dampft man ein und destillirt den Rückstand aus Retorten; es entweichen Ammoniak und Leuchtgas, zurück bleibt die Schafschweiss-Kohle, die man einäschert, auslaugt und weiter, wie in Anm. 2 angegeben, verarbeitet.

Kalium bis auf 95 Procent steigern: Kalium carbonicum depuratum. – Die officinelle Potasche-Lösung, [Liquor Kalii carbonici], enthält 1 Theil reines Kaliumcarbonat auf 2 Theile Wasser.

Eine wässerige Lösung von Potasche (1 Theil) löst beim Kochen arsenige Säure (1 Theil) auf, unter Bildung von **Kaliummetaarsenit**[1]) metaarsenigsaurem Kalium, AsO_2K; diese Flüssigkeit, bis zum Gehalt von ein Procent As_2O_3 verdünnt, bildet die Fowler'sche Lösung [Liquor Kalii arsenicosi, Solutio arsenicalis Fowleri].

Mit concentrirter Schwefelsäure (siehe Schwefel) braust Chlorkalium auf, unter Entwickelung von gasförmigem Chlorwasserstoff[2]) und Bildung von **Kaliumsulfat**, schwefelsaurem Kalium, SO_4K_2, [Kalium sulfuricum]:

$$SO_4H_2 + 2ClK = SO_4K_2 + 2ClH.$$

---

[1]) Diesem Salz entspricht in der Zusammensetzung das **Kaliummetaborat,** metaborsaures Kalium, BO_2K; welches ebenso, wie das **Kaliumtetraborat,** tetraborsaures Kalium, $B_4O_7K_2 \cdot 5H_2O$ (vgl. Borax), schlecht krystallisirt. Auch die Phosphate des Kaliums: **tertiäres Kaliumphosphat,** normales phosphorsaures Kalium, PO_4K_3, **secundäres Kaliumphosphat,** einfach saures phosphorsaures Kalium, PO_4K_2H, **primäres Kaliumphosphat,** zweifach saures phosphorsaures Kalium, PO_4KH_2, krystalliren nur schwierig (das secundäre Salz gar nicht) und sind in Wasser leicht löslich, weshalb alle diese Salze keine praktische Anwendung finden, indem man gewöhnlich die entsprechenden Natriumsalze benützt. — **Kaliumsilicat,** kieselsaures Kalium, $Si_4O_9K_2$, Kaliumwasserglas, Kalium silicicum, als durchsichtige, glasartige, in Wasser lösliche Masse beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Kalium erhalten, wird verschiedentlich gebraucht, z. B., da seine Lösung an der Luft zu einer glasigen, später undurchsichtig werdenden Masse eintrocknet, zu Verbänden bei Knochenbrüchen. Viel häufiger aber verwendet man an seiner Stelle das billigere Natronwasserglas (siehe Natrium), so in der Kattundruckerei, zu wetterfesten Farben und Anstrichen, zum Imprägniren leicht brennbarer Stoffe, zum Füllen der Seifen, u. s. f.

[2]) Das farblose, stechend riechende Chlorwasserstoffgas raucht an der Luft stark, indem es deren Feuchtigkeit an sich zieht und damit Nebel bildet, löst sich reichlich unter Wärmeentwickelung in Wasser zu einer Flüssigkeit, die Salzsäure genannt wird; Chlorsilber, Quecksilberchlorür sind in Wasser unlöslich, Chlorblei ist schwer löslich, daher gibt die Salzsäure mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen Niederschläge; analog verhalten sich in Wasser lösliche Chloride, wie Chlorkalium; vgl. des Weiteren bei Chlor.

Das schwefelsaure Kalium krystallisirt in kleinen, harten, rhombischen Pyramiden, schmilzt bei starker Rothgluth ohne Zersetzung und findet sich in der Lava des Vesuvs, in Stassfurt und Kalucz als Kainit, $SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot Cl_2Mg \cdot 6H_2O$, ausserdem in den meisten Pflanzen, im Harne, im Blut in geringer Menge. In Schwefelsäure löst sich das schwefelsaure Kalium zu **primärem Kaliumsulfat,** saurem schwefelsaurem Kalium, SO_4KH:

$$SO_4H_2 + SO_4K_2 = 2\,SO_4KH,$$

welches in Wasser leicht löslich ist und in rhombischen Pyramiden krystallisirt, sauer und salzig schmeckt. Dasselbe schmilzt gegen 200°, wobei es Wasser verliert und sich in Kaliumpyrosulfat, $S_2O_7K_2$, verwandelt, welches bei 600° in schwefelsaures Kalium und Schwefelsäureanhydrid zerfällt:

$$2\,SO_4KH \text{ (bei } 200^0) = S_2O_7K_2 + H_2O; \text{ und}$$
$$S_2O_7K_2 \text{ (bei } 600^0) = SO_4K_2 + SO_3.$$

Wird schwefelsaures Kalium mit Kohle heftig geglüht, so entsteht **Kaliumsulfid,** Schwefelkalium, SK_2, das zu einer rothen, krystallinen Masse erstarrt:

$$SO_4K_2 + 4\,C = SK_2 + 4\,CO.$$ [1])

Schwefelkalium zerfliesst an feuchter Luft, löst sich unter starkem Erwärmen in Wasser auf, was von der Bildung des Hydrates, $SK_2 \cdot 5H_2O$, herrührt. Seine wässerige Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff, wodurch Zersetzung in unterschwefligsaures Kalium (siehe bei Schwefel) und Aetzkali eintritt:

$$2\,SK_2 + 4\,O + H_2O = S_2O_3K_2 + 2\,KOH.$$

Durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff (siehe Schwefel) erhält man **Kaliumhydrosulfid,** Kaliumsulfhydrat, SKH:

$$S\begin{matrix}\boxed{-H + HO}-K \\ -H\end{matrix} = S\begin{matrix}-K \\ -H\end{matrix} + H_2O.$$ [2])

---

[1]) In ähnlicher Weise geben alle Schwefelverbindungen auf Kohle mit Soda geglüht Schwefelnatrium, welches nach dem Befeuchten ein blankes Silberstück schwärzt: »Hepar-Reaction«.

[2]) Es ist demnach das Kaliumhydrosulfid das primäre Kaliumsalz des die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzen

Im Vacuum krystallisirt es in farblosen, glänzenden Rhomboëdern von der Zusammensetzung $2\,SKH \cdot H_2O$. Fügt man zu seiner Lösung die äquivalente Menge Aetzkali, so bildet sich naturgemäss Kaliumsulfid:[1])

$$S\overset{-K}{\underset{|-H+HO|K}{}} = S\overset{-K}{\underset{-K}{}} + H_2O.$$

Beim Kochen der wässerigen Lösung von Schwefelkalium mit Schwefel entstehen nacheinander die **Polysulfide,** S_3K_2, S_4K_2, S_5K_2, die nach dem Schmelzen zu hellbraunen oder rothen, krystallinen Massen erstarren. In Wasser sind diese Polysulfide leicht löslich und beim Ansäuern entwickelt ihre Lösung Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel (Lac sulfuris), während Kaliumsulfid und -hydrosulfid beim Ansäuern nur eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff geben:

$$2\,SKH + H_2SO_4 = 2\,SH_2 + K_2SO_4,$$
$$SK_2 + H_2SO_4 = SH_2 + K_2SO_4,$$
$$S_5K_2 + H_2SO_4 = SH_2 + K_2SO_4 + S_4.$$

Die sogenannte Schwefelleber, Hepar sulfuris, [Kalium sulfuratum], welche als leberbraune Masse beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kalium (2 Theile) mit Schwefel (1 Theil) erhalten wird, besteht aus einem Gemisch von Kaliumpolysulfid mit Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat; vgl. bei Schwefel.

Für die Alkalimetalle ist die Löslichkeit ihrer Sulfide sehr charakteristisch; in Wasser lösen sich nur noch die Sulfhydrate und Polysulfide der alkalischen Erden, wogegen die Sulfide aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind.

---

den Schwefelwasserstoffs und das Schwefelkalium das secundäre Kaliumsalz des Schwefelwasserstoffs.

[1]) Man stellt daher Schwefelkalium dar durch Sättigen eines Volums Kalilauge mit Schwefelwasserstoff (Bildung von SKH) und Hinzufügen des gleichen Volumens der Kalilauge: $SK|H+HO|K = SK_2 + H_2O$. Aehnlich dem Aetzkali besitzt das Schwefelkalium alkalische Reaction und es bildet in analoger Weise die Sulfobase von **Sulfosalzen,** wie Aetzkali oder Kaliumoxyd den Sauerstoffsalzen zu Grunde liegt: $CS_2 + SK_2 = CS_3K_2$, analog, $CO_2 + OK_2 = CO_3K_2$; $As_2S_5 + 3\,SK_2 = 2\,AsS_4K_3$, analog, $As_2O_5 + 3\,OK_2 = 2\,AsO_4K_3$ u. s. f.

Die wahren Atom-Analoga des Kaliums[1]) bilden

Rubidium und Cäsium.

Rb = 85.2 Cs = 132.5.

Der Entdeckung des Cäsiums mit Hülfe der Spectralanalyse durch Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1860 folgte bald jene des Rubidiums; das erstere wurde so genannt, weil sein Spectrum zwei blaue Linien — *caesius* (himmelblau) aufweist, und das letztere erhielt seinen Namen von *rubidus* (dunkelroth), da im Spectrum desselben zwei violette und zwei tiefrothe Linien vorhanden sind. Beide Metalle wurden in dem Dürkheimer Mineralwasser[2]) aufgefunden, von welchen Bunsen und Kirchhoff mehr als 44000 kg verarbeiteten. Lepidolith enthält bis zu 0.5 Procent Rubidium und das auf Elba vorkommende seltene Mineral Pollux[3]) 34 Procent Cäsium.

Wie für das Kalium, sind auch für Rubidium und Cäsium die Chloroplatinate charakteristisch, nur nimmt die Löslichkeit mit dem wachsenden Atom-Gewicht bedeutend ab: 100 Theile Wasser lösen nämlich bei 20° 1.12 Theile $Pt\,Cl_6\,K_2$, 0.141 Theile $Pt\,Cl_6\,Rb_2$ und 0.079 Theile $Pt\,Cl_6\,Cs_2$. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Alaune, denn es lösen 100 Theile Wasser bei 17° 13.50 Theile $(SO_4)_4\,Al_2\,K_2 \cdot 24\,H_2O$, 2.27 Theile $(SO_4)_4\,Al_2\,Rb_2 \cdot 24\,H_2O$ und 0.619 Theile $(SO_4)_4\,Al_2\,Cs_2 \cdot 24\,H_2O$, worauf sich eine Trennungsmethode der drei Metalle gründet.

---

[1]) Die Ammoniumsalze, welche den Kaliumsalzen vielfach isomorph sind, werden anschliessend an Ammoniak beschrieben (siehe Stickstoff).

[2]) Ausserdem finden sich Rubidium und Cäsium in vielen anderen Soolwässern, im Stassfurter Carnallit und anderen Mineralien als Begleiter des Kaliums, wie sie auch in der Asche mancher Pflanzen sich nachweisen lassen.

[3]) Plattner hatte 1846 schon Pollux analysirt, aber stets mit einem Ausfall von ca. 7 Procent; rechnet man nun die von Plattner für Kalium gefundene Zahl auf Cäsium um, so stimmt die Analyse auf 100, was 1864, durch die Entdeckung des Cäsiums ermöglicht, Pisani bestätigte, indem er nachwies, dass Pollux kein Kalium, sondern Cäsium enthält.

Das metallische Rubidium besitzt eine silberweisse Farbe mit einem Stich ins Gelbe; spec. Gew. 1.52, Schmelzp. 38.5°. Sein Dampf ist grünstichig blau. Das ebenfalls silberweisse metallische Cäsium, spec. Gew. 1.85, schmilzt bei 26.5° und siedet bei 270°. In grösseren Stücken entzünden sich beide Metalle an der Luft von selbst.

Zu den Alkalimetallen gehört noch das

Natrium.

Na = 23.0.

Dasselbe[1]) findet sich in der Natur selbstverständlich nur in Form von Verbindungen und ist sehr verbreitet, namentlich als Chlornatrium, Cl Na, welches als Steinsalz mächtige Lager bildet und im Meerwasser, sowie in Salzseen, in Salzquellen aufgelöst enthalten ist. Das Natrium kennt man ferner als Bestandtheil vieler Silicate; als salpetersaures Natrium, NO_3Na, kommt es in grösseren Massen vor in Südamerika; Chilisalpeter. Auch im Pflanzenreich ist es allgemein verbreitet, obwohl die Landpflanzen kleinere Mengen Natrium als Kalium enthalten und hauptsächlich bei den Seepflanzen der Natriumgehalt vorwiegt; vgl. pag. 82. Ebenso finden sich Natriumverbindungen in allen Theilen des Thierkörpers, besonders in dessen Flüssigkeiten, und zwar als Chlorid, Carbonat, Phosphat.

Die Darstellung[2]) des Natriums erfolgt, wie die des Kaliums, indem man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natrium mit Kohle unter Zusatz von Kreide auf hohe Temperatur erhitzt, wobei der farblose Natriumdampf abdestillirt und in Petroleum zu Metall verdichtet

---

[1]) Vgl. über die Beziehungen des Natriums zu Lithium und den übrigen Alkalimetallen, pag. 65.

[2]) Das Natrium erhielt zuerst Davy durch Elektrolyse von Aetznatron, 1807; bald darauf zeigten Gay-Lussac und Thénard, dass es sich auch durch Erhitzen von Aetznatron mit Eisen gewinnen lässt. Analog wird geschmolzenes Aetznatron bei Rothgluth durch Holzkohle reducirt: $3\,NaOH + C = CO_3Na_2 + Na + H_2$, welche Reaction technische Verwerthung gefunden hat.

wird; diese Operation ist ganz gefahrlos, weil das Natrium, im Gegensatz zu dem Kalium, eine explosive Verbindung mit Kohlenoxyd nicht eingeht. Das metallische Natrium ist silberweiss, sehr weich, schmilzt bei 95.6° zu einer wie Quecksilber aussehenden Flüssigkeit, verdampft bei Rothgluth — 742° — und besitzt das spec. Gew. 0.9735 bei 13.5°. Es zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur steigt dabei die Erhitzung nicht bis zur Entzündung[1]) des entwickelten Wasserstoffs resp. des Natriums. An feuchter Luft oxydirt sich das Natrium daher rasch, während es in reiner trockener Luft unverändert bleibt. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit glänzend gelbem, *für Na charakteristischem* Licht, das eine gelbe Spectrallinie liefert; das Verbrennungsproduct ist ein Gemenge von **Natriumoxyd**, Na_2O[2]), mit **Natriumsuperoxyd**, Na_2O_2.[3])

Mit Chlor verbindet sich das Natrium unter Feuererscheinung und Bildung von **Natriumchlorid,** Chlornatrium, ClNa, Kochsalz [Natrium chloratum]. Das Chlornatrium kommt fast überall im Erdboden und deshalb auch in den natürlichen Wässern vor; Meerwasser enthält bis 3.2 Procent. In mächtigen Ablagerungen findet es sich als Steinsalz — so z. B. in Wielička (Galizien), bei Cordona (Spanien), bei Stassfurt. Ferner ist das Chlornatrium enthalten in den Pflanzenaschen und

---

[1]) Jedoch lässt sich die Entzündung herbeiführen, wenn man die lebhafte Rotation des Natriums auf dem Wasser möglichst verhindert, sei es durch untergelegtes Filtrirpapier, sei es durch Anwendung eines vermittelst Stärkekleister oder Gummi verdickten Wassers; auch mit warmem Wasser tritt Entzündung ein.

[2]) Das Natriumoxyd, Na_2O, ist dem Kaliumoxyd, K_2O, sehr ähnlich; es bildet eine graue Masse von muscheligem Bruch und löst sich in Wasser unter heftiger Erhitzung zu Natriumhydroxyd, NaOH; cf. pag. 93, Anm. 3.

[3]) Das Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, entsteht auch beim Glühen von salpetersaurem Natrium, NO_3Na; es wird dargestellt durch Verbrennen von Natriummetall im Sauerstoffstrom. Dasselbe besitzt eine rein weisse Farbe und ist ein bequemes, sehr energisch wirkendes Oxydationsmittel. — Ein Gemenge von Natriumsuperoxyd und Aluminiumpulver explodirt beim Befeuchten mit Wasser unter Feuererscheinung; Rossel.

bildet einen regelmässigen Bestandtheil aller Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich des Harnes und Blutes. Die Gewinnung des Chlornatriums geschieht in den Steinsalzlagern hüttenmännisch in Schächten (Glockenbau, Kammerbau), oder aus Soolquellen[1]) resp. aus Meerwasser;[2]) chemisch rein erhält man das Chlornatrium, wenn man es aus seiner concentrirten wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffgas (siehe Chlor) abscheidet, die Krystalle auf einem Platinconus absaugt und mit reiner concentrirter Salzsäure, in der Chlornatrium so gut wie unlöslich ist, auswäscht. Das Clornatrium krystallisirt aus Wasser in durschsichtigen Würfeln,[3]) welche sich beim langsamen Abscheiden zu treppenförmig angeordneten, hohlen vierseitigen Pyramiden aneinanderlagern; auch dieses Salz schliesst bei der Krystallisation sog.

---

[1]) Man muss natürliche und künstliche Soolquellen unterscheiden. Da sich nämlich in solchen Salzlagern, die von beigemengtem Thon stark durchsetzt sind, der Bergbau nicht lohnt, treibt man, oft sehr tiefe Bohrlöcher in den salzhaltigen Boden ein und leitet Wasser in dieselben. Die durch Auflösen des Salzes entstehende Soole wird dann herausgepumpt und weiter wie die natürliche Soole verarbeitet. Ist die Soole nicht concentrirt (löthig) genug, so wird die Concentration zunächst auf den Gradirwerken vorgenommen. Letztere bestehen aus hölzernen Gerüsten, deren Zwischenräume mit Schwarzdorn ausgefüllt sind. Die Soole wird in Tropfkästen, die sich über die Dornenwände hinziehen, gepumpt und träufelt aus diesen auf die Dornen, fliesst langsam an den Dornen herab, wodurch der grösste Theil des Wassers verdunstet und eine concentrirte Soole erhalten wird; dabei überziehen sich die Dornen mit dem sog. Dornenstein, der aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk besteht. Die concentrirte Soole wird in flachen Pfannen eingedampft, bis Krystalle sich abscheiden, welche jeweils durch Krücken entfernt werden; in der Mutterlauge bleiben die übrigen Bestandtheile der Soole (Calcium-, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid etc.), während die erdigen Beimengungen als »Pfannenstein«, der als »Lecksalz« für das Vieh dient, auf dem Boden der Pfanne sich absetzen.

[2]) In wärmeren Gegenden (an den Küsten des mittelländischen Meeres) gewinnt man das Chlornatrium durch freiwilliges Verdunsten des Meerwassers in flachen Bassins, den sog. »Salzgärten«, in kälteren (Norwegen, am weissen Meer) durch Ausfrierenlassen des Meerwassers, indem das gefrierende Wasser nur sehr wenig Salze aufnimmt; die nach dem Entfernen des Eises bleibende concentrirte Salzlösung wird dann eingedampft.

[3]) Die Steinsalz-Würfel zeigen vorzügliche Spaltbarkeit und zwar nach der Würfelfläche, so dass sie leicht immer wieder in kleinere Würfel gespalten werden können.

Decrepitationswasser ein. Es schmilzt bei 776° und verdampft ziemlich leicht bei Weissgluth. In heissem Wasser ist das Chlornatrium kaum löslicher als in kaltem; denn 100 Theile Wasser von 0° lösen 36 Theile und die gleiche Menge Wasser von 100° 39 Theile Na Cl.[1]) — Die anderen Halogenide, das **Natriumbromid,** Brom-natrium, Br Na, [Natrium bromatum], und das **Natriumjodid,** Jodnatrium, J Na, [Natrium jodatum], sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich und werden auch wie diese dargestellt.

Durch Erhitzen von Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich **Natriumsulfat,** $SO_4 Na_2$, schwefelsaures Natrium, neben Chlorwasserstoff, Cl H, welcher Prozess im Grossen bei der Fabrication von Soda nach dem Leblanc-Verfahren ausgeführt wird:

$$SO_4 H_2 + 2\,Cl\,Na = SO_4 Na_2 + 2\,Cl\,H;$$

der entweichende Chlorwasserstoff wird in Wasser aufgefangen und liefert so die technische Salzsäure. Ferner

[1]) Eine Lösung von 58.4 g = Na Cl g Chlornatrium in 1 l Wasser gefriert bei —3.5°, während sie nach der Raoult'schen Regel, cf. pag. 16 Anm. 2, schon bei ca. —1.8° gefrieren sollte. Die Chlornatriumlösung verhält sich demnach so, als ob die Anzahl der in ihr enthaltenen Molekülе zweimal grösser ist, als man bis jetzt annahm. Da nun die meisten anorganischen Salze und Säuren mit Wasser als Lösungsmittel der Raoult'schen Regel nicht folgen und sich ähnlich verhalten, wie die wässerige Lösung des Chlornatriums, und alle diese Substanzen zur Klasse der Elektrolyte, d. h. zu denjenigen Körpern gehören, welche in wässeriger Lösung die Elektricität leiten, so stellte Arrhenius die Hypothese auf, dass diese Verbindungen in wässeriger Lösung entweder schon vollständig oder theilweise in ihre Jonen, d. i. elektropositive resp. elektronegative Componenten gespalten sind: *electrolytische Dissociation.* Die Lösung von Chlornatrium (58.4 g) in Wasser (1 l) enthält nach letzterer Hypothese nicht mehr die unveränderten Molekülе Na Cl, sondern die Jonen Na resp. Cl, welche in Bezug auf Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung u. s. f. in wässeriger Lösung das Verhalten von Molekülen zeigen, weshalb z. B. der Werth des Gefrierpunkts ungefähr doppelt so hoch gefunden wird, als er sich aus Raoult's Regel berechnet. Daher besitzt auch die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult oder Beckmann, cf. pag. 16. l. c., hauptsächlich und ganz speciell Wichtigkeit für die organischen Verbindungen und organischen Lösungsmittel, welche dem Gesetz in den meisten Fällen gehorchen.

gewinnt man das Salz durch Ueberleiten von Luft, Wasserdampf und Schwefeldioxyd über stark erhitztes Chlornatrium:

$$2\,ClNa + SO_2 + H_2O + O = SO_4Na_2 + 2\,ClH.$$

In Stassfurt, wo grosse Mengen von Kieserit, $SO_4Mg \cdot H_2O$, vorkommen, benützt man zur Herstellung des Salzes die Umsetzung des ersteren mit Chlornatrium bei Winterkälte:

$$2\,ClNa + SO_4Mg = SO_4Na_2 + MgCl_2;$$

das als Nebenproduct entstehende Chlormagnesium bleibt wegen seiner grossen Löslichkeit aufgelöst, während SO_4Na_2 mit $10\,H_2O$ auskrystallisirt. $SO_4Na_2 \cdot 10\,H_2O$, farblose monokline Prismen, führt den Namen Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*, und ist als Natrium sulfuricum officinell.[1]) An der Luft verwittert das Glaubersalz, indem es in ein weisses Pulver zerfällt. Beim Erhitzen auf 33° schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser, geht bei weiterem Erhitzen allmählich in wasserfreies Salz über und schmilzt wieder in der Rothglühhitze. Wasser von 33° löst[2]) die grösste Menge von Glaubersalz auf, was sich daraus erklärt, dass $SO_4Na_2 \cdot 10\,H_2O$ oberhalb 33° selbst in wässeriger Lösung nach und nach übergeht in das wasserärmere Salz $SO_4Na_2 \cdot H_2O$, welch letzteres in Wasser schwerer löslich ist, als Glaubersalz. Lässt man aber eine bei 33° gesättigte Lösung desselben unter Luftabschluss erkalten, so krystallisirt sie nicht, sie bleibt »übersättigt«. Die Krystallisation tritt erst ein durch Berührung der Lösung mit einem Glaubersalz-

---

[1]) $SO_4Na_2 \cdot H_2O$, [Natrium sulfuricum siccum], wird erhalten durch Trocknen von Glaubersalz, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat. — Künstliches Karlsbadersalz, [Sal Carolinum factitium], ist ein Gemenge von schwefelsaurem Natrium und Kalium mit doppelt kohlensaurem Natrium, sowie Chlornatrium.

[2]) Es lösen nämlich 100 Theile Wasser von 0° 12 Theile, von 25° 100 Theile, von 33° 327 Theile, von 50° 263 Theile, von 100° 238 Theile des $SO_4Na_2 \cdot 10\,H_2O$. Die bei 33° gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erhitzen, indem ein Theil des gelösten Salzes in wasserärmerem oder wasserfreiem Zustand sich abscheidet.

krystall, wobei die Temperatur erheblich steigt.[1]) In der Natur findet sich das Glaubersalz als Bestandtheil des Meerwassers, vieler Mineralwässer (Karlsbad, Marienbad) und Soolwässer, ausserdem als grosse Ablagerungen, theilweise mit, theilweise ohne Krystallwasser, in Spanien. Es dient als Abführmittel und wird in grossen Mengen benützt zur Darstellung von Glas (siehe bei Calcium) resp. von Soda, **Natriumcarbonat,** kohlensaurem Natrium, CO_3Na_2.

Nach dem von Leblanc 1794 aufgestellten Verfahren wird das aus Chlornatrium vermittelst Schwefelsäure erhaltene Natriumsulfat — vgl. pag. 91 — mit Kohle und Kreide (kohlensaurem Calcium) in Flammöfen[2]) erhitzt und die entstandene Rohsoda mit Wasser ausgelaugt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen; zunächst reducirt die Kohle in der Glühhitze das Natriumsulfat zu Natriumsulfid:

$$\text{I. } SO_4Na_2 + 4C = SNa_2 + 4CO,$$

worauf das gebildete Schwefelnatrium mit dem kohlensauren Kalk sich umsetzt zu kohlensaurem Natrium und Schwefelcalcium:

$$\text{II. } S\overline{|Na_2 + CO_3|}Ca = CO_3Na_2 + CaS;$$

zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des kohlensauren Kalks, CO_3Ca, zerlegt in Calciumoxyd, CaO,[3]) und Kohlendioxyd, CO_2. Daher enthält die grauschwarz aussehende Rohsoda ausser Natriumcarbonat (30 bis 45 Procent) noch Schwefelcalcium, Calciumoxyd, neben unzersetztem Calciumcarbonat und unveränderter Kohle. Beim Auslaugen[3]) der Rohsoda mit

---

[1]) Es beruht dies auf der Eigenschaft der Körper, dass die latente Wärme im flüssigen Aggregatzustande grösser ist, als im festen.

[2]) In der Technik benützt man häufig rotirende Oefen, deren Inhalt nicht umgerührt zu werden braucht; die Erhitzung geschieht hier mit »Generator-Gas«.

[3]) Beim Auslaugen der Rohsoda bildet sich stets, entsprechend dem in der Schmelze vorhandenen Calciumoxyd, mehr oder weniger **Aetznatron,** Natriumhydroxyd, $NaOH$, cf. pag. 39. f., welches nach der Abscheidung des $CO_3Na_2 \cdot H_2O$ in dessen Mutterlauge verbleibt; letztere wird entweder auf Aetznatron verarbeitet, oder durch

kaltem Wasser löst sich nun das Natriumcarbonat auf, während ein in Wasser unlösliches Calciumoxysulfid, $CaO \cdot 2CaS$, und andere Verunreinigungen im sog. »Sodarückstand«[1]) hinterbleiben. Die Lauge wird dann in eisernen Pfannen eingedampft, das sich hierbei ausscheidende $CO_3Na_2 \cdot H_2O$ fortwährend heraus-

---

Einleiten von Kohlendioxyd, CO_2, in Natriumcarbonat umgewandelt: I. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; II. $Ca(OH)_2 + CO_3Na_2 = CO_3Ca + 2NaOH$; III. $2NaOH + CO_2 = CO_3Na_2 + H_2O$. — Will man aus der Rohsoda hauptsächlich Aetznatron gewinnen, so wird dem Gemisch mehr kohlensaurer Kalk und mehr Kohle zugesetzt, längere Zeit geschmolzen, und die entstandene Schmelze mit Wasser von 50° ausgelaugt. Zur Darstellung von reinem Aetznatron dient mehrfach umkrystallisirte Soda, welche in Lösung vom spec. Gew. 1.12 mit Aetzkalk behandelt wird: $CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2NaOH$; die klare Flüssigkeit wird eingedampft, bis zum Schmelzen des Aetznatrons erhitzt und das geschmolzene Aetznatron in flache Formen gegossen. Vollkommen reines Aetznatron erhält man übrigens nur durch Auflösen von Natriummetall in destillirtem Wasser, das sich in einer Silberschale befindet: *Natrium causticum e natrio.* — Der officinelle Liquor Natrii caustici enthält 15% NaOH. — Unreines Aetznatron kommt in weissen, bläulichen oder röthlichen Stücken unter dem Namen Soda- oder Seifenstein in den Handel.

[1]) Die Sodarückstände sind ein lästiges Nebenproduct des Leblanc-Verfahrens, indem für eine Tonne Soda anderthalb Tonnen Sodarückstand gebildet wird und der gesammte Schwefel, welcher in die Fabrication des »Sulfats« als Schwefelsäure eintritt, in diesen Rückständen sich aufspeichert. Um denselben nicht nutzlos liegen zu lassen, geht man in neuerer Zeit vor gemäss dem Schwefel-Regenerir-Prozess von Chance-Claus, nach welchem die frischen Sodarückstände mit Kohlendioxyd, CO_2, behandelt werden: $CaS + H_2O + CO_2 = CO_3Ca + H_2S$. Den entwickelten Schwefelwasserstoff, H_2S, verbrennt man entweder unter beschränkter Luftzufuhr, wobei sich Schwefel abscheidet: $H_2S + O = H_2O + S$, oder mit überschüssiger Luft: $H_2S + O_3 = H_2O + SO_2$, und leitet das gebildete Schwefeldioxyd, SO_2, direct in die »Bleikammern«, wo es wieder in Schwefelsäure, SO_4H_2, umgewandelt wird; siehe Schwefel. Ueberhaupt ist technisch der Leblanc-Sodaprocess nur lohnend, wenn damit die Fabrication von Schwefelsäure und Chlorkalk verbunden ist, welche Betriebe zusammen eine gründliche Ausnützung der für sich allein fast werthlosen Nebenproducte gestatten. — Ferner erhält man bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen als Nebenproduct das **Natriumthiosulfat,** $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$, *Natriumhyposulfit,* unterschwefligsaures Natrium [Natrium thiosulfuricum], grosse monokline Prismen, welches Salz auch entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von **Natriumsulfit,** $SO_3Na_2 \cdot 7H_2O$, schwefligsaurem Natrium mit Schwefel; siehe das Weitere bei Schwefel.

geschöpft, getrocknet und verglüht: *calcinirte Soda*, CO_3Na_2[1]). Die grösste Menge wird so in den Handel gebracht, eine kleinere auf Krystallsoda, $CO_3Na_2 \cdot 10\,H_2O$ [Natrium carbonicum crudum] verarbeitet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der letzteren erhält man die gereinigte Soda, $CO_3Na_2 \cdot 10\,H_2O$ [Natrium carbonicum][2]), welche grosse, durchsichtige, spitze, monokline Krystalle bildet.

Seit 1861 wird ausserdem ein grosser Theil der Soda des Handels durch den Ammoniaksodaprozess dargestellt, indem Solvay die dazu nöthigen Apparate derartig verbesserte, dass der Prozess technische Anwendung finden konnte. Nach Solvay sättigt man eine Kochsalzlösung vom spec. Gew. 1.18 mit Ammoniak, NH_3, bis das spec. Gew. auf 1.09 gesunken ist und presst in diese Lösung, nachdem sie völlig abgekühlt worden, Kohlendioxyd, CO_2, unter zwei Atmosphären Druck; es scheidet sich schwerlösliches **primäres Natriumcarbonat**, CO_3NaH, saures kohlensaures Natrium, doppeltkohlensaures Natrium [Natrium bicarbonicum][3]) ab, in Lösung bleibt Salmiak, $ClNH_4$:

---

[1]) Die im Handel vorkommende calcinirte Soda ist eine weisse undurchsichtige Masse oder ein weisses Pulver und enthält immer Chlornatrium, schwefelsaures Natrium, Aetznatron, sowie andere Verunreinigungen. Der Gehalt an Aetznatron in der Soda lässt sich leicht nachweisen durch Zusatz von überschüssigem Chlorcalium, $CaCl_2$, zu ihrer Lösung; war in der Soda Aetznatron vorhanden, dann bildet sich neben unlöslichem kohlensaurem Calcium, CO_3Ca, auch Aetzkalk, $Ca(OH)_2$, so dass die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagirt! Denn: I. $CO_3Na_2 + CaCl_2 = 2\,NaCl + CO_3Ca$, die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral, und II. $2\,NaOH + CaCl_2 = 2\,NaCl + Ca(OH)_2$, welches letztere in der Flüssigkeit sich auflöst und derselben alkalische Reaction ertheilt; nach der Umsetzung mit Chlorcalcium kann ausserdem der Gehalt an Aetznatron titrimetrisch bestimmt werden.

[2]) Die krystallisirte Soda verwittert beim Liegen an der Luft zu einem feinen weissen Pulver, $CO_3Na_2 \cdot H_2O$ [Natrium carbonicum siccum].

[3]) Reines Natrium bicarbonicum erhält man durch Einleiten von CO_2 in eine gesättigte Lösung von Soda: $CO_3Na_2 + H_2O + CO_2 = 2\,CO_3NaH$, oder besser dadurch, dass man CO_2 von Krystallsoda absorbiren lässt: $CO_3Na_2 \cdot 10\,H_2O + CO_2 = 2\,CO_3NaH + 9\,H_2O$. In Folge seiner geringen Löslichkeit — 1 Theil löst sich in 12 Theilen

$$NaCl + NH_4OH^{1}) + CO_2 = CO_3NaH + ClNH_4.$$

Das Bicarbonat wird durch Erhitzen in Carbonat, CO_3Na_2, verwandelt:

$$2\,CO_3NaH = CO_3Na_2 + H_2O + CO_2,$$

wobei man das entweichende Kohlendioxyd neuerdings in den Prozess einführt, während durch Zersetzen des entstandenen Salmiaks mit Aetzkalk auch das Ammoniak wieder zurückerhalten wird:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Ferner gewinnt[2]) man Soda aus Kryolith, Natriumaluminiumfluorid, $AlFl_3 \cdot 3\,FlNa$, einem Minerale, das

---

kalten Wassers — ist es eines der reinsten Natriumsalze der Technik. Es bildet ein weisses Pulver von schwach alkalischer Reaction. — Ein weiteres schwerlösliches Natriumsalz ist das in kaltem Wasser fast unlösliche **saure pyroantimonsaure Natrium**, $Sb_2O_7Na_2H_2 \cdot 6\,H_2O$, weisse Krystalle, weshalb eine Lösung von pyroantimonsaurem Kalium, $Sb_2O_7K_4$, als Reagens auf Natriumsalze benützt wird (siehe Antimon); dann das Kieselfluornatrium, $SiFl_6Na_2$. Alle anderen Natriumsalze sind in Wasser löslich. Dass **Natriumplatinchlorid**, $PtCl_6Na_2 \cdot 6\,H_2O$, in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich ist und durch diese Eigenschaft von dem in Alkohol unlöslichen Kaliumplatinchlorid, $PtCl_6K_2$, getrennt werden kann, wurde bereits pag. 27, Anm. 1; pag. 77 hervorgehoben. Bei der quantitativen Trennung des Natriums vom Kalium vermittelst Platinchlorid muss man übrigens, wie schon pag. 77, Anm. 2 erwähnt, darauf Rücksicht nehmen, dass die tief orangerothen triklinen Säulen des $PtCl_6Na_2 \cdot 6\,H_2O$ schon bei 100°, also bei vollständigem Eindampfen auf dem Wasserbade, ihr Krystallwasser verlieren! — Es soll hier nochmals bemerkt werden, dass das sogenannte Platinchlorid, d. h. die Auflösung von Platin in Königswasser kein $PtCl_4$ ist, sondern Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2$. Natrium-, Kaliumplatinchlorid u. s. w., sind daher Salze dieser Platinchlorwasserstoffsäure.

[1]) Die Lösung von Ammoniak, NH_3, in Wasser, H_2O, darf als Ammoniumhydroxyd, $NH_4—OH$, aufgefasst werden: $\overset{III}{N}H_3 + H—OH = \overset{V}{N}H_4—OH$; vgl. bei Stickstoff.

[2]) Die Fabrication von Soda aus Kryolith hat gegenwärtig in Deutschland ganz aufgehört; Kryolith benützt man jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung von »Milchglas«. — In neuerer Zeit wird Soda sowohl, wie Aetznatron technisch auch durch Elektrolyse von Kochsalz in wässeriger Lösung gewonnen.

in Grönland in mächtigen Lagern vorkommt. Den fein gemahlenen Kryolith glüht man mit kohlensaurem Kalk, CO_3Ca, und laugt die erhaltene Schmelze mit Wasser aus:

$$AlFl_3 \cdot 3\,FlNa + 3\,CO_3Ca = Al(ONa)_3 + 3\,CaFl_2 + 3CO_2.$$

Beim Auslaugen hinterbleibt unlösliches Fluorcalcium, $CaFl_2$, und Natriumaluminat, $Al(ONa)_3$, geht in Lösung. Letzteres wird durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt:

$$2\,Al(ONa)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_3Na_2.$$

Das gefällte Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, dient weiterhin zur Darstellung von Alaun und anderer Aluminiumsalze (siehe Aluminium); die Lösung von CO_3Na_2 bringt man durch theilweises Verdampfen zum Krystallisiren.

Das Natriumcarbonat, CO_3Na_2, zerfliesst nicht an der Luft — cf. pag. 65 — es schmeckt und reagirt alkalisch. Bei mässiger Rothgluth schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, wobei etwas Kolendioxyd entweicht. In Verbindung mit dem Bicarbonat, CO_3NaH, bildet es ein Mineral, $CO_3Na_2 . 2\,CO_3NaH . 3\,H_2O$, welches Trona oder Urao genannt wird, sich in Ungarn, Egypten, Ostindien, Amerika findet und von den Alten als »nitrum« (in der Bibel »neter«) bezeichnet wurde.

Durch Zusammenschmelzen von calcinirter Soda mit Quarz (SiO_2) unter Zusatz von etwas Holzkohlepulver entsteht eine durchsichtige, farblose, glasartige Masse, das **Natronwasserglas,**[1]) $Si_4O_9Na_2$, kieselsaures Natrium, *Natriumtetrasilicat,* welches, fein gepulvert, leicht in Wasser löslich ist.

Wird Borsäure, $B(OH)_3$, mit Sodalösung gekocht oder mit Soda geschmolzen, dann erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser **Borax,** $B_4O_7Na_2 . 10\,H_2O$, borsaures Natrium, *Natriumtetraborat* [Natrium biboricum, Natrium biboracicum], grosse monokline

[1]) Liquor Natrii silicici ist officinell. — Ueber die Salze ist des Weiteren stets noch bei den betreffenden Säuren nachzusehen; für Wasserglas also bei Kieselsäure, für Borax bei Borsäure u. s. f.

Prismen. Der Borax findet sich in einigen Seen Thibets, Indiens und Californiens und wurde früher unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Er reagirt alkalisch und löst sich in 14 Theilen kaltem Wasser.

Von den Phosphaten[1]) des Natriums, welche sich vor den Kaliumphosphaten durch geringere Löslichkeit und bessere Krystallisation auszeichnen, ist das bekannteste das **einfach saure phosphorsaure Natrium,** *secundäres Natriumphosphat,* $PO_4Na_2H \cdot 12\,H_2O$, Natrium phosphoricum. Es bildet das gewöhnliche »phosphorsaure Natrium« des Handels und wurde zuerst aus Urin dargestellt; ausser in diesem kommt es auch in anderen thierischen Flüssigkeiten vor. Man gewinnt es durch Zusetzen von Soda zu kochender Phosphorsäure, so lange Kohlendioxyd entweicht, und Krystallisation der abgeklärten Flüssigkeit. Es verwittert sehr rasch, löst sich in 4 bis 5 Theilen Wasser und besitzt schwach alkalische Reaction.

Für die Technik ist noch wichtig das **salpetersaure Natrium,** NO_3Na, *Natriumnitrat* [Natrium nitricum], Chilisalpeter[2]). Er wird von Südamerika, wo er sich an der Grenze von Chile und Peru in grossen Ablagerungen vorfindet, in rohem Zustande eingeführt und dient, ausser als werthvolles Düngemittel, zur Herstellung von Salpetersäure, NO_3H, und Kalisalpeter, NO_3K; siehe diese. Er krystallisirt in würfelähnlichen Rhomboëdern, weshalb er auch cubischer Salpeter

---

[1]) Das *tertiäre Natriumphosphat,* $PO_4Na_3 \cdot 12\,H_2O$, normales phosphorsaures Natrium, wird erhalten, wenn man das gewöhnliche phosphorsaure Natrium, PO_4Na_2H, mit der Hälfte seines Gehaltes an Aetznatron versetzt und durch Eindampfen krystallisirt. Die sechsseitigen Säulen des Salzes reagiren alkalisch. — Das *primäre Natriumphosphat,* $PO_4NaH_2 \cdot 4\,H_2O$, zweifach saures phosphorsaures Natrium, aus wässeriger Phosphorsäure und der erforderlichen Menge Soda dargestellt, bildet rhombische Krystalle von saurer Reaction. Letztere ertheilt es auch dem Harne der Fleischfresser, in welchem es sich, wie das secundäre Phosphat, vorfindet.

[2]) Da der Chilisalpeter entstanden ist aus Meeresalgen (durch Fäulnissbacterien bildet sich zuerst aus Pflanzeneiweiss, etc. Ammoniak, welches durch weitere Bacterienthätigkeit in Salpetersäure verwandelt wird), so enthält er stets Jod; letzteres wird im Salpeter nachgewiesen, vermittelst Zinnchlorür und Salzsäure, wobei es sich braun ausscheidet.

genannt wird. Aus der Luft zieht er Feuchtigkeit an[1]) und ist daher zur Fabrication von Schiesspulver nicht verwendbar. In Wasser ist er leicht löslich, etwas leichter als Kalisalpeter.

In der I. Gruppe des Systems schliessen sich, entsprechend der doppelten Periodicität der grossen Perioden — cf. pag. 24, Anm. 3. — an das Natrium die Metalle Kupfer, Silber, Gold.[2]) Gleich jenem, liefern diese drei Elemente Verbindungen der Form $\overset{I}{R_2}O$ resp. $\overset{I}{R}X$, in welchen sie einwerthig auftreten. Mehrere dieser Verbindungen sind isomorph, so krystallisiren Silbersulfat und Natriumsulfat rhombisch, Chlorsilber, Kupferchlorür und Chlornatrium regulär, u. s. f. Es bilden die drei Metalle den Uebergang von den schwer schmelzbaren und nicht flüchtigen Elementen der VIII. Gruppe[2]), Kobalt, Palladium, Platin zu den Elementen der unpaaren Reihen der II. Gruppe, nämlich dem leicht schmelzbaren, flüchtigen Zink und Cadmium, sowie dem leichtflüchtigen Quecksilber, so dass Kupfer, Silber, Gold in Bezug auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und auch in den übrigen Eigenschaften eine mittlere Stellung zwischen beiden Elementenreihen einnehmen. Aber es unterscheiden sich letztere Metalle in noch bedeutenderem Maasse von dem Natrium, als in der II. Gruppe Zink, Cadmium, Quecksilber von

---

[1]) Auch *Lithiumnitrat*, NO_3Li, ist zerfliesslich und mit Chilisalpeter isomorph — cf. pag. 65.

[2]) Vgl. auch pag. 25 f. — Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass Mendelejeff bei Aufstellung des Systems die Elemente Kupfer, Silber, Gold neben Kobalt, Palladium, Platin in die VIII. Gruppe einreihte, dieselben aber, allerdings in Klammern, zugleich in der I. Gruppe als Atomanaloga des Natriums aufführte.

Mendelejeff wies dadurch auf die Schwierigkeiten hin, die bei der Einreihung der drei Elemente: Kupfer, Silber, Gold, in die I. Gruppe zu Tage treten, welche Einreihung auch nur dann statthaft ist, wenn man die Verbindungen gerade des *einwerthigen* Kupfers, Silbers und Goldes für diese Metalle als besonders charakteristisch betrachtet. Uebrigens sprechen physikalische Eigenschaften, wie elektrisches Leitungsvermögen, Diamagnetismus des Kupfers, Silbers und Goldes, dafür, dass diese drei Elemente nicht wohl in die VIII. Gruppe gestellt werden dürfen.

914361

dem Magnesium differiren, was mit der von den Alkalien und alkalischen Erden zum Magnesium resp. Beryllium successive fortschreitenden Abschwächung des basischen Charakters zusammenhängt. Im Gegensatz zu dem Leichtmetalle Natrium gehören Kupfer, Silber, Gold zu den Schwermetallen, und zwar erreicht bemerkenswerther Weise bei ihnen die Leitungsfähigkeit für Wärme, wie Elektricität ein Maximum.

Kupfer.

Cu = 63.1.

In gediegenem Zustande hat man das Kupfer[1]) in Nordamerika, Chile, China, Japan, in Schweden, am Ural in grossen Massen aufgefunden, häufig in der Form des Würfels oder Octaëders krystallisirend. Von seinen Erzen[2]) sind die wichtigsten: Rothkupfererz, Cu_2O, Kupferlasur (blaues basisches Carbonat), $2\,CuCO_3 . Cu(OH)_2$, Malachit (grünes basisches Carbonat), $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, Schwarzkupfererz, CuO, ferner Kupferglanz, Cu_2S[3]), Kupferkies, $CuFeS_2$, $(Cu_2S . Fe_2S_3)$, Buntkupfererz, $Cu_6Fe_2S_6 = 3\,Cu_2S . Fe_2S_3$, Kupferindig, CuS.

Die hüttenmännische Gewinnung[4]) des Kupfers aus den oxydischen Erzen geschieht einfach durch Reduction mit Kohle, diejenige aus den geschwefelten

---

[1]) Das Kupfer war schon in den ältesten Zeiten bekannt, wurde von den Griechen und Römern von Cypern bezogen, daher auch die Benennung aes Cyprium, Cuprum und bei den Alchemisten Venus.

[2]) Die natürlichen Verbindungen der Schwermetalle werden Erze genannt; sie finden sich meist als Gänge oder Adern in den krystallinen Gesteinsarten, besitzen gewöhnlich ein hohes specifisches Gewicht und häufig Metallglanz.

[3]) Kupferglanz, Cu_2S, ist auch ein Bestandtheil der sog. *Fahlerze*, welche ausserdem Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber enthalten; siehe bei Antimon.

[4]) Oxydische Erze des Kupfers werden mit Kohle resp. Kohle und schlackebildendem Zuschlag in Schachtöfen zusammengeschmolzen; es resultirt so das »Schwarzkupfer«. Letzteres schmilzt man nun in Flammöfen unter Anwendung des Gebläses, wobei noch vorhandener Schwefel verbrennt, fremde Metalle sich oxydiren und zum Theil als Silicate in die Schlacke gehen: »Garkupfer«. Die schwefelhaltigen

Erzen ist bedeutend complicirter. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduction von reinem Kupferoxyd im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom bei erhöhter Temperatur — cf. pag. 48, Anm. 1 — sowie durch Elektrolyse einer Lösung von reinem Kupfersulfat.

Das Kupfer ist das einzige Metall von rother Farbe. Es besitzt starken Glanz, ist schweissbar, sehr geschmeidig, dehnbar und liefert, mit andern Metallen zusammengeschmolzen, vielfach benutzte Legirungen[1]).

Erze des Kupfers werden zunächst geröstet, dann mit Kieselsäurehaltigem Zuschlag geschmolzen. Bei diesem Einschmelzen setzt sich das Kupferoxyd mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen um zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd, welch letzteres in die Schlacke übergeht. Den so erhaltenen »Kupferstein« röstet man abermals und schmilzt ihn hierauf ein; es reagirt das Kupferoxyd mit dem Kupfersulfür: $2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2$, und es entsteht »Schwarzkupfer«, das wieder vor dem Gebläse niedergeschmolzen wird. — Neuerdings verarbeitet man häufig, namentlich »arme« Kupfererze auf nassem Wege, indem man das Kupfer aus den Erzen mit Säuren löst oder aus den oxydirten Erzen vermittelst schwefeliger Säure, SO_2, und Wasserdampf extrahirt. In die erhaltene Kupfersalzlösung werden Eisenabfälle eingelegt, wodurch Kupfer niederfällt und Eisen in Lösung geht: »Cementkupfer«.

[1]) Zu Gusswaaren kann man nur Legirungen des Kupfers benützen, da reines Kupfer beim Abkühlen sich ungleichmässig zusammenzieht und daher die Formen nicht ausfüllt. Am wichtigsten sind: Messing; gelbes Messing enthält 70 Theile Kupfer und 30 Theile Zink, rothes Messing 85 Theile Kupfer und 15 Theile Zink; Tomback ist z. B. rothes Messing und wird, schwach vergoldet, Talmi genannt, während das als Schiffsbeschlag dienende Muntzmetall sich an das gelbe Messing anschliesst; 5.5 Theile Kupfer, legirt mit 1 Theil Zink, liefert das unechte Blattgold. — Broncen: die Kanonenbronce enthält ausser Kupfer 10 Procent, das Glockenmetall 20 bis 25 Procent Zinn; in den modernen Broncen ist meist auch Zink und Blei, die antiken Broncen dagegen bestehen aus fast reinem Kupfer; in den deutschen Kupfermünzen kommt auf 95 Procent Kupfer, 4 Procent Zinn und 1 Procent Zink; die Phosphorbronce enthält neben 90 Theilen Kupfer, 9 Theilen Zinn, 0.5 bis 0.8 Theile Phosphor, die Siliciumbronce an Stelle von Phosphor Silicium, die Manganbronce neben 70 Procent Kupfer 30 Procent Mangan, die Aluminiumbronce 88 bis 95 Procent Kupfer 5 bis 12 Procent Aluminium. — In den deutschen Nickelmünzen kommt auf 75 Procent Kupfer 25 Procent Nickel; die schweizerischen Nickelmünzen zu 20 centimes aber sind reines Nickel; Neusilber oder Argentan heisst eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink, welche, galvanisch versilbert, Chinasilber (Packfong), Alfénide, Christofle u. s. f. genannt wird.

Es hat das spec. Gew. 8.9, schmilzt gegen 1050° und verdampft im Knallgasgebläse. In trockener Luft hält es sich unverändert, in feuchter Luft dagegen überzieht es sich mit einer dünnen Schicht des grünen basischen Carbonats, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, dem sog. edlen Grünspan, *Aerugo nobilis*, Patina[1]). Bei schwachem Erhitzen bedeckt sich das Kupfer mit rothem Oxydul, bei starkem Erhitzen mit schwarzem Oxyd; der Kupferhammerschlag enthält aber neben Kupferoxyd auch noch Kupfer und Kupferoxydul.

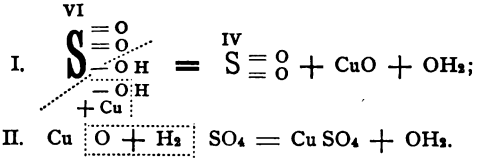
In verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ist Kupfer bei Luftabschluss unlöslich; bei Luftzutritt löst es sich jedoch auf, ebenso in Ammoniakflüssigkeit. Heisse concentrirte Schwefelsäure, SO_4H_2, löst es zu Cuprisulfat, SO_4Cu, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd,[2]) SO_2:

$$Cu + 2\,SO_4H_2 = SO_4Cu + SO_2 + 2\,H_2O,$$

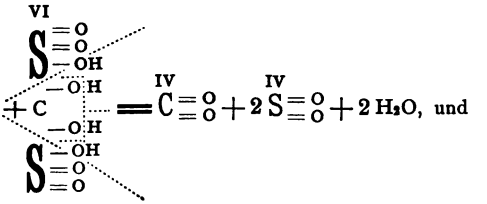
---

[1]) Die Patina, welche den künstlerisch hochgeschätzten Ueberzug der Broncestatuen bildet, so dass sie oft nachgeahmt wird, ist wohl zu unterscheiden von dem gewöhnlichen Grünspan = basisch essigsaures Kupfer, $HO - Cu - C_2H_3O_2$; cf. Essigsäure.

[2]) Diese Reaction beruht auf der Dissociation der Schwefelsäure, SO_4H_2, in H_2O, SO_2 und O, welcher das *Cu* oxydirt zu *CuO*; letzteres löst sich dann in der überschüssigen Schwefelsäure zu Cuprisulfat:



In analoger Weise reagiren sämmtliche Metalle beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, ja sogar Kohle und Schwefel:



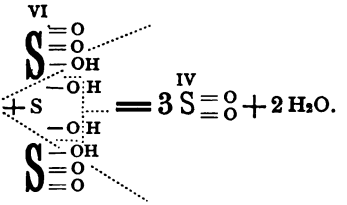
verdünnte Salpetersäure, NO_3H, löst es schon in der Kälte zu Cuprinitrat, $(NO_3)_2Cu$, unter Bildung von Stickoxyd,[1]) NO:

$$3\,Cu + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Cu + 2\,NO + 4\,H_2O,$$

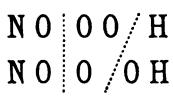
mit Königswasser, *einem Gemisch von drei Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure,* entsteht beim Erhitzen Cuprichlorid, $CuCl_2$:

$$3\,Cu + 8\,NO_3H + 6\,ClH = 3\,CuCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$ [2])

Die Einwirkung von Säuren auf Kupfer liefert demnach die Kupferoxyd- oder Cuprisalze,[3]) welche von dem schwarzen **Kupferoxyd,** *Cuprioxyd,* CuO, sich ableiten. In diesen ist das Kupfer zweiwerthig, während



[1]) Bei der Einwirkung auf Metalle dissociirt die Salpetersäure, NO_3H, gewöhnlich derart, dass zwei Moleküle derselben zerfallen in *2 NO*, *H_2O* und *O_3*:



Der freiwerdende Sauerstoff oxydirt die Metalle zunächst und die entstandenen Oxyde lösen sich in der überschüssigen Salpetersäure zu Nitraten; also:

$$\text{I.}\quad 2\,NO_3H = \mathbf{O_3} + 2\,NO + H_2O$$
$$\text{II.}\quad \mathbf{O_3} + 3\,Cu = \mathbf{3\,CuO}$$
$$\text{III.}\quad \mathbf{3\,CuO} + 6\,NO_3H = 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$

$$3\,Cu + 8\,NO_3H = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

[2]) Die Wirkungsweise von Königswasser ist die gleiche, wie von freiem Chlor, denn: $2\,NO_3H + 6\,ClH = 6\,Cl + 2\,NO + 4\,H_2O$; die freiwerdenden 6 Atome *Cl* verwandeln dann z. B. 3 Atome *Cu* in 3 *$CuCl_2$* — : $6\,Cl + 3\,Cu = 3\,CuCl_2$.

[3]) Daraus folgt denn auch, dass die gewöhnlichen Kupfersalze des Handels, wie z. B. Kupfervitriol, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Kupferoxydsalze sind.

in den Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen das Kupfer als einwerthiges Element fungirt. Letztere Salze deriviren von dem rothen **Kupferoxydul,** *Cuprooxyd*, Cu_2O. Das Kupferoxydul und dessen Salze sind, obwohl die Cuproverbindungen meist nur bei Reactionen mit Kupferoxydsalzen erhalten werden, für die Stellung des Kupfers in der I. Gruppe des periodischen Systems charakteristisch, indem sie den Verbindungsformen, $\overset{I}{R_2}O$ resp. $\overset{I}{R}X$, entsprechen.

Das rothe Cuprooxyd, Cu_2O, entsteht beim Erwärmen einer alkalischen Kupferoxydsalzlösung[1]) mit arseniger Säure, As_2O_3, oder Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$; dabei scheidet sich zunächst gelbes Cuprohydroxd, Cu—OH, ab, das aber beim stärkeren Erhitzen rasch in das rothe Cu_2O übergeht. An der Luft verändert sich das Kupferoxydul nicht; mit Sauerstoffsäuren erwärmt, zerfällt es in metallisches Kupfer und Kupferoxyd, das sich in der betr. Säure zu Cuprisalz auflöst:

1. $\overset{Cu}{\underset{Cu}{\diagdown\!\diagup}}O = Cu + CuO$[2]),

2. $Cu\boxed{O + H_2}SO_4 = CuSO_4 + H_2O$.

Man kann auch das dem Cu_2O analoge Sulfid, das **Kupfersulfür,** *Cuprosulfid*, Cu_2S, künstlich darstellen und zwar durch Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf, sowie durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfersulfid, CuS, mit Schwefel im Wasserstoffstrome:

$$\begin{matrix} CuS \\ Cu\boxed{S + H_2} \end{matrix} = \overset{Cu}{\underset{Cu}{\diagup\!\diagdown}}S + H_2S.$$

---

[1]) Eine alkalische Kupferoxydsalzlösung kann deshalb dargestellt werden, weil arsenige Säure oder gewisse organische Substanzen, wie Weinsäure, Glycerin etc., die Fällung des Kupfers durch Alkalien verhindern. Die **Fehling**'sche Lösung, welche als Reagens auf Traubenzucker und ähnliche Zuckerarten verwendet wird, enthält *Cu SO₄*, *C₄H₄O₆KNa* (Seignettesalz) und *NaOH*.

[2]) Analog verhält sich das Quecksilberoxydul, Hg_2O, welches die Zersetzung: $Hg_2O = HgO + Hg$, schon im Lichte oder bei gelindem Erwärmen erleidet.

Letztere Bildungsweise des Cu_2S verwerthete Rose bei seiner Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Von den Cuprosalzen ist besonders wichtig das **Kupferchlorür,** *Cuprochlorid,* CuCl, welches sich bildet beim Kochen einer Kupferchloridlösung mit metallischem Kupfer,[1]) $CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl$, oder beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Kupfer, $Cu + ClH = CuCl + H$. In concentrirter Salzsäure ist es löslich[1]) und wird aus dieser Lösung durch Wasser als weisses,[2]) glänzendes Pulver gefällt; auch in Ammoniakflüssigkeit

[1]) Aehnlich ist die Darstellungsmethode des Kupferchlorürs durch Kochen von fein vertheiltem Kupfer mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei man eine für die Gasanalyse direct verwendbare Lösung von CuCl in HCl erhält. Sowohl die salzsaure, als auch die ammoniakalische Lösung des Kupferchlorürs besitzen nämlich die merkwürdige Eigenschaft, Kohlenoxydgas, CO, zu absorbiren; in der Gasanalyse benützt man jedoch meist nur die salzsaure Lösung. Aus dieser scheiden sich, wenn man sie mit CO sättigt, farblose Blättchen, $2\,CuCl \cdot CO \cdot 2\,H_2O$, ab.

[2]) Auch die übrigen Halogenverbindungen des einwerthigen Kupfers bilden weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge, so z. B. **Kupferjodür** *Cuprojodid,* CuJ. Dasselbe entsteht, neben freiem Jod, welches die Flüssigkeit braun färbt, beim Zusatz von Jodkaliumlösung, JK, zu einer Lösung von Kupfervitriol, $CuSO_4 - : Cu \left| \begin{matrix} SO_4 \\ K \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} K \\ J \end{matrix} \right| J = SO_4K_2 + Cu \begin{matrix} J \\ J \end{matrix}$; das zuerst gebildete *$CuJ_2$* zerfällt aber im Moment der Fällung in *$CuJ + J$*; entfernt man letzteres durch schweflige Säure, $SO_2 - : 2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4H_2$, dann kommt die weisse Farbe des Niederschlags zum Vorschein. Eine mit *SO_2* versetzte Lösung von *$CuSO_4$*, welche schwefelsaures Kupferoxydul enthält, fällt sofort weisses *CuJ*. — Ebenso ist **Kupfercyanür,** *Cuprocyanid,* CNCu, weiss, in Wasser unlöslich. Cyankalium, CNK, gibt mit *$CuSO_4$* zunächst röthliches Kupfercyanid, $(CN)_2Cu$, das bald in grünes Kupfercyanürcyanid, $(CN)_4Cu_3 \cdot 5\,H_2O = 2\,CNCu \cdot (CN)_2Cu \cdot 5\,H_2O$, übergeht. Erwärmen oder *SO_2* verwandelt das grüne Cyanürcyanid rasch in weisses Kupfercyanür, CNCu, welches in überschüssigem Cyankalium leicht löslich ist, und zwar zu *$CNCu \cdot 2\,CNK$* resp. *$CNCu \cdot 3\,CNK$*. Aus der cyankalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein Schwefelkupfer aus, weil dieses in Cyankaliumlösung leicht sich auflöst, während aus der cyankalischen Cadmiumlösung, $(CN)_2Cd \cdot 2\,CNK$, Schwefelwasserstoff, gelbes Cadmiumsulfid, CdS, abscheidet: *Trennung von Kupfer und Cadmium!* — Rhodankalium, CNSK, gibt mit Kupferoxydsalzlösung zunächst schwarzes Kupferrhodanid,

löst es sich leicht auf. Am Licht wird es schwarz, an feuchter Luft oxydirt es sich zu grünem basischem Chlorid, $Cl—\overset{II}{Cu}—OH$.[1])

Wie das Cuprooxyd, $\overset{I}{Cu_2}O$, besitzt auch das Cuprioxyd, $\overset{II}{Cu}O$, nur basischen Charakter. Das Cuprioxyd selbst wird dargestellt durch Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre, ferner durch Glühen des Cuprinitrates, $Cu(NO_3)_2$, resp. der basischen Cupricarbonate, $2\,CuCO_3 . Cu(OH)_2$ und $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, oder schliesslich durch Glühen des grünlichblauen Cuprihydroxydes, $Cu(OH)_2$. Es bildet das Cuprioxyd ein braunschwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Säuren aber leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur gibt es in Gegenwart oxydirbarer Körper Sauerstoff ab, verbrennt z. B. organische Substanzen, wenn dieselben mit Kupferoxyd gemengt erhitzt werden, und wird deshalb in der organischen Chemie zur *Elementaranalyse*[2]) benützt. Sein

---

$(CNS)_2Cu$; durch Erwärmen oder auf Zusatz von SO_2 wird dieses in weisses **Kupferrhodanür,** *Cuprorhodanid*, CNSCu, verwandelt. Auf letzterer Reaction beruht die volumetrische Bestimmung des Kupfers nach Volhard mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammon- resp. $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

[1]) Bei ca. 1000° geht Kupferchlorür in Dampf über; seine Dampfdichte entspricht der Formel $Cu_2Cl_2 = 2\,CuCl$. — Ob wohl Dampfdichtebestimmungen bei sehr hoher Temperatur die einfache Molekulargrösse, CuCl, ergeben würden? — Wenigstens beweisen in einer Atmosphäre von Sublimat ausgeführte Dampfdichtebestimmungen des dem Kupferchlorür sehr ähnlichen Calomels für letzteres die Formel, HgCl, so dass auch durch die Analogie beider Salze die Einwerthigkeit des Kupfers in dessen Oxydulverbindungen sehr wahrscheinlich gemacht wird.

[2]) Durch die Elementaranalyse, wobei die abgewogene Substanz durch glühendes Kupferoxyd zur Verbrennung gelangt, lässt sich der Gehalt der Substanz an Kohlenstoff, Wasserstoff und auch Stickstoff direct bestimmen. Nur müssen im letzteren Falle die Verbrennungsgase über glühende Kupferspähne geleitet werden, damit etwa gebildete Oxyde des Stickstoffs sich zersetzen, da der Stickstoff als solcher volumetrisch bestimmt wird. Den Kohlenstoff wiegt man als Kohlendioxyd, CO_2, welches man im »Kaliapparat« durch Aetzkali absorbiren lässt, den Wasserstoff als Wasser, H_2O, das im »Chlorcalciumrohr« zurückgehalten wird.

Hydrat, das **Kupferhydroxyd,** *Cuprihydroxyd,* $Cu(OH)_2$ [1]) entsteht auf Zusatz von Alkalilaugen zu kalter Kupferoxydsalzlösung als voluminöser, grünlichblauer Niederschlag: $CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$. Beim Kochen wird das grünlichblaue Cuprihydroxyd braunschwarz, indem durch Wasserabspaltung das Hydrat, $2\,CuO \cdot Cu(OH)_2$, resultirt.[2]) Die Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, sowie anderer mehrwerthiger Alkohole verhindert jedoch die Fällung des Kupferhydroxydes durch Alkalien; Fehling'sche Lösung — cf. pag. 104, Anm. 1. — In Ammoniak löst sich das Kupferhydroxyd leicht, das Kupferoxyd schwierig auf zu einer schön blauen Lösung von Kupferoxydammoniak, $CuO \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O = Cu(ONH_4)_2 \cdot 2\,NH_3$, welche Flüssigkeit unter dem Namen Schweizer's Reagens zur Prüfung auf Cellulose Verwendung findet; das Kupferoxydammoniak hat nämlich die Eigenschaft, Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, aufzulösen.

Die dem Kupferoxyd, CuO, entsprechenden Cuprisalze sind wasserhaltig blau oder grün, wasserfrei meist farblos. Das gewöhnlichste Kupferoxydsalz ist der Kupfervitriol, **schwefelsaures Kupferoxyd,** *Cuprisulfat,* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, welches grosse, blaue, in 2.5 Theilen kalten Wassers lösliche, trikline Krystalle bildet. Von dem Krystallwasser des Kupfervitriols entweichen vier Moleküle bei 100°, das fünfte geht oberhalb 200° weg;[3]) es hinterbleibt ein weisses, sehr

---

[1]) Das Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, ist aufzufassen als $CuO \cdot H_2O$, d. h. als die chemische Verbindung von 1 Molekül CuO mit 1 Molekül H_2O, welcher Verbindung die Constitution, $\overset{II}{Cu}{<}^{OH}_{OH}$, zukommt.

[2]) $3\,Cu(OH)_2 = 2\,CuO \cdot Cu(OH)_2 + 2\,H_2O$. Die Constitution des braunschwarzen Hydrates ist, $HO-\overset{II}{Cu}-O-\overset{II}{Cu}-O-\overset{II}{Cu}-OH$. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers durch Alkalilaugen erst dann quantitativ ist, wenn durch Kochen das grünblaue Hydroxyd sich vollkommen in das braunschwarze Hydrat verwandelt hat.

[3]) Wird der wasserfreie Kupfervitriol weiter erhitzt, so entweicht bei Rothgluth ein Theil seiner Schwefelsäure, die Zersetzung

hygroskopisches Pulver des wasserfreien Kupfervitriols, das zur Darstellung von wasserfreiem Alkohol benutzt wird. Technisch gewinnt man den Kupfervitriol aus den sog. »Cementwässern«,[1]) dann durch sorgfältiges Rösten schwefelhaltiger Kupfererze und Auslaugen des Röstgutes mit Wasser; das Rohproduct [Cuprum sulfuricum crudum], wird durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt [Cuprum sulfuricum purum]. Das reine Salz erhält man auch direkt durch Auflösen von Kupfer in heisser, concentrirter Schwefelsäure; cf. pag. 102: $Cu + 2\,SO_4H_2 = SO_4Cu + SO_2 + 2\,H_2O$. Obwohl der Kupfervitriol nur mit fünf Molekülen Wasser triklin krystallisirt, während die Krystalle der anderen Vitriole[2])

---

ist aber erst bei Weissgluth vollständig: $CuSO_4 = CuO + SO_3$, und $SO_3 = SO_2 + O$, indem bei der hohen Temperatur SO_3 theilweise in $SO_2 + O$ dissociirt. — Eine ähnliche Zersetzung erleidet der Kupfervitriol, wenn man ein Kryställchen am Platindraht in der Bunsen-Flamme erhitzt; der Platindraht bedeckt sich mit schwarzem Kupferoxyd, das die Flamme nicht färbt. Bringt man nun auf das Kupferoxyd eine Spur Salzsäure, oder irgend eine halogenhaltige organische Substanz, so entsteht beim Einführen in die Flamme sofort die schön grüne Kupferflamme, da sich flüchtiges Kupferhalogenid, $CuCl_2$ u. s. f., gebildet hat: *Nachweis der Halogene in organischen Substanzen.* — Die schön grüne Flammenfärbung, welche Kupferverbindungen nach dem Befeuchten mit Salzsäure hervorrufen, kann überhaupt zur *Erkennung des Kupfers* Anwendung finden.

[1]) Unter Cementwasser versteht der Bergmann die in verlassenen Stollen sich sammelnden Wassermengen. Enthält das anliegende Gestein schwefelhaltige Kupfererze, so löst das durchsickernde Wasser Schwefelkupfer unter gleichzeitiger Oxydation zu Kupfervitriol, wodurch letzteres dem Cementwasser zugeführt wird.

[2]) Die Vitriolmetalle, $\overset{II}{Cu}$, $\overset{II}{Mg}$, $\overset{II}{Zn}$, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Co}$, $\overset{II}{Ni}$, besitzen die analoge Eigenschaft, dass ihre Salze mit Ammoniumsalzen Doppelsalze bilden, welche durch Ammoniak nicht zersetzt werden. Dazu gehören auch die Ammonsulfat-Doppelsalze, $CuSO_4 \cdot (NH_4)2\,SO_4 \cdot 6\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$, ferner $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ etc., und es ist sehr interessant, dass auch diese Analogie beweist, welch' ein verschiedenes Verhalten ein und dasselbe Element zeigt, je nach seiner Valenz, d. h. je nach der Oxydationsstufe, in welcher es sich befindet, z. B. in der zweiwerthigen Form, also als *Eisenoxydul*, ist das Eisen durchaus ähnlich dem ebenfalls zweiwerthigen Magnesium; das dreiwerthige Eisen dagegen, also

sieben Moleküle Wasser enthalten und dem rhombischen System angehören, bildet der Kupfervitriol dennoch, gleich jenen, die charakteristischen, monoklinen Doppelsalze, $\overset{II}{R}SO_4 . \overset{I}{M_2}SO_4 . 6H_2O$, in welchen $\overset{II}{R} = Cu, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni$, und $\overset{I}{M} = K$ oder NH_4 ist. Die Vitriole besitzen demnach eine analoge Constitution und zeigen ausser dem Isomorphismus ihrer Alkalisulfat-Doppelsalze auch darin eine Uebereinstimmung, dass ein Molekül des Krystallwassers fester gebunden[1]) erscheint, indem dasselbe erst oberhalb 200° ausgetrieben werden kann.

Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Kupfervitriollösung entsteht zuerst ein grüner Niederschlag von basischem Salz, der sich rasch in grünlichblaues Hydroxyd verwandelt und im Ueberschuss von Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit sich auflöst:[2]) diese Bildung der blauen Lösung mit Am-

---

Eisen in der Oxydform, verhält sich vollkommen verschieden — u. A. wird eine auch mit viel Ammonsalz versetzte Eisenoxydsalzlösung durch kochendes Ammoniak gefällt — und besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Aluminium, so dass in Bezug auf seine Eigenschaften, wie sie in den Verbindungen zum Vorschein kommen, das $\overset{II}{Fe}$ dem $\overset{II}{Mg}$ und das Fe dem $\overset{III}{Al}$ näher steht, als das Fe dem $\overset{III}{Fe}$; vgl. bei Magnesium, Aluminium, Eisen, u. s. f.

[1]) Dieses fester gebundene Wasser wird *Constitutionswasser* genannt.

[2]) Auch in ihrem Verhalten gegen Ammoniak weisen die Vitriolmetalle, $\overset{II}{Cu}$, $\overset{II}{Mg}$, $\overset{II}{Zn}$, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Co}$, $\overset{II}{Ni}$, resp. deren Salze eine ganz bestimmte Analogie auf: Fügt man nämlich Ammoniak zu der neutralen Lösung ihrer Salze, so wird stets nur ein Theil des vorhandenen Metalles als Hydroxyd gefällt, ein anderer Theil bleibt als die vorhin erwähnten, durch Ammoniak nicht zersetzbaren Doppelsalze gelöst. Es zerfallen jedoch die Vitriolmetalle nach ihrem Verhalten gegen Ammoniak in zwei Gruppen derart, dass die Salze derjenigen Vitriolmetalle, deren Sulfate mit Ammoniak Additionsproducte der Form $RSO_4 \cdot 4NH_3$ liefern, sich in überschüssigem Ammoniak leicht und vollkommen lösen: *Cu, Zn, Co, Ni*, während bei den Salzen von *Mg, Mn, Fe*, dies nicht der Fall ist.

moniak ist eine *sehr empfindliche Reaction auf Kupfersalze.*[1])

Aus der blauen Lösung fällt Alkohol dunkelblaue Prismen des Kupfersulfatammoniaks, $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$, das cuprum sulfuricum ammoniatum der Apotheken. Die blauen Prismen verlieren, auf 150° erhitzt, Wasser und Ammoniak, wodurch sie in das grüne Pulver von Cuprammoniumsulfat, $CuSO_4 . 2NH_3$,[2]) übergehen.

Fügt man zu einer Kupfervitriollösung in der Kälte Alkalicarbonat hinzu, so wird ein Niederschlag von *blauem basischem Cupricarbonat*, $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$,[3]) hervorgerufen, das natürlich als Kupferlasur[4]) vorkommt. Nach längerem Stehen oder durch heisse Fällung erhält man das *grüne basische Cupricarbonat*, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$;[3]) letzteres findet sich in der Natur als Malachit

---

[1]) Das empfindlichste Reagens auf Kupferverbindungen ist jedoch Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6 K_4$, welches mit Cuprisalzen einen rothbraunen, in verdünnten Säuren unlöslichen, durch Alkalien oder starke Säuren zersetzbaren Niederschlag von *Ferrocyankupfer*, $Fe(CN)_6 Cu_2$, gibt: $2CuSO_4 + Fe(CN)_6 K_4 = Fe(CN)_6 Cu_2 + 2K_2SO_4$; bei Anwesenheit einer sehr geringen Menge Kupfersalz färbt sich die Flüssigkeit röthlich.

[2]) Cuprammoniumsulfat wird der Körper deshalb genannt, weil man ihn auffasst als ein Ammoniumsulfat, $SO_4(NH_4)_2$, in welchem zwei Ammonium-Wasserstoffe durch ein Cu ersetzt sind:

$$SO_2 \begin{matrix} -ONH_3 . H \\ -ONH_3 . H \end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2 \begin{matrix} ONH_3 \\ ONH_3 \end{matrix} \Big\rangle Cu.$$

[3]) Die Constitutionsformeln sind:

$$2CuCO_3 . Cu(OH)_2 = \begin{matrix} -O-Cu-OH \\ =O \\ -O \end{matrix} \Big\rangle C \Big\rangle Cu$$

$$\begin{matrix} -O \\ =O \\ -O-Cu-OH \end{matrix}$$

$$\text{und } CuCO_3 . Cu(OH)_2 = C \begin{matrix} -O-Cu-OH \\ =O \\ -O-Cu-OH \end{matrix}$$

[4]) Kupferlasur darf nicht mit dem Lasurstein, dem natürlich vorkommenden Ultramarin (siehe bei Aluminium) verwechselt werden.

und bildet den grünen Ueberzug der Broncestatuen, den sog. Kupferrost, Patina, Aerugo nobilis; cf. pag. 102. Das normale Cupricarbonat, CO_3Cu, ist demnach nicht bekannt.

Secundäres Cupriarsenit, AsO_3HCu, ist der schön hellgrüne Niederschlag, welchen metarsenigsaure Alkalien, AsO_2K oder AsO_2Na, in einer Kupferoxydsalzlösung hervorrufen. Unter dem Namen Scheele'sches Grün fand der Körper früher als Malerfarbe Verwendung.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren oder alkalischen Kupferoxydsalzlösungen braunschwarzes **Schwefelkupfer,** CuS, *Cuprisulfid* ausgefällt. In verdünnten Säuren, in Schwefelkalium, K_2S, ist das Schwefelkupfer unlöslich, in gelbem Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, etwas und in Salpetersäure, NO_3H, sowie in Cyankalium, CNK, leicht löslich.[1]) Erhitzen eines Gemenges mit Schwefel im Wasserstoffstrome führt das Schwefelkupfer über in Cu_2S — cf. pag. 104 — Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen des Rückstandes in CuO. Beim Liegen an der Luft oxydirt sich das feuchte Schwefelkupfer allmählich zu Cuprisulfat: $CuS + O_4 = CuSO_4$.

Eisen oder Zink scheiden aus kupferhaltigen Lösungen metallisches Kupfer ab.[2])

Der Kupfervitriol findet Verwendung in der Galvanoplastik, eine Schmelze desselben mit gleichen Theilen Kaliumalaun, Kaliumnitrat und Campher ist officinell unter dem Namen Kupferalaun [Cuprum aluminatum, Lapis divinus].

---

[1]) Durch die Löslichkeit in Salpetersäure unterscheidet sich das CuS vom Schwefelquecksilber, HgS, durch die Löslichkeit in CNK vom Schwefelcadmium, CdS, durch die Unlöslichkeit in Schwefelalkalien von den Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns.

[2]) Auch diese Reaction kann zur *Auffindung des Kupfers* in Lösungen dienen. Auf trockenem Wege erkennt man die Kupferverbindungen durch Schmelzen mit Soda auf Kohle, wobei man rothe Metallflitter erhält, ferner in der Borax- oder Phosphorsalzperle, welche durch Kupferoxyd blaugrün, durch Kupferoxydul (Zusatz von etwas metallischem Zinn!) roth gefärbt wird.

Das nächste Atom-Analogon des Kupfers, das

Silber,

$Ag = 107.7$,

kommt in der Natur, wie jenes gediegen vor, und zwar in grösseren oder kleineren Stücken, baumförmig, drahtförmig, sowie regulär krystallisirt, ferner als Silberglanz, Ag_2S, als Silberkupferglanz, $Ag_2S \cdot Cu_2S$, als lichtes Rothgültigerz, Proustit, $As_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S = 2\,As(SAg)_3$, als dunkles Rothgültigerz, Pyrargyrit, $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S = 2\,Sb(SAg)_3$, als Silberantimonglanz, $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S = 2\,SbS(SAg)$, seltener als Hornsilber, $AgCl$. Meist enthält der Bleiglanz und die Schwefelkupfererze geringe Mengen von Schwefelsilber, das auch einen Bestandtheil der silberführenden Fahlerze bildet. Hauptfundorte der Silbererze sind Californien, Chile, Mexico, Sachsen (Freiberg), Ungarn, der Altai und Nertschinsk.

Das durch ziemlich complicirte metallurgische Prozesse aus seinen Erzen gewonnene[1]) Silber, das Werksilber, enthält stets in wechselnder Menge fremde Metalle,

---

[1]) Im Harz und in Sachsen gewinnt man das Silber nach dem sog. Extractionsverfahren: Die Erze werden in verkleinertem Zustande geröstet und mit kieselerdehaltendem Zuschlag verschmolzen, wobei eine Art »Kupferstein« — cf. pag. 101, Anm. — entsteht, welcher Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber enthält. Derselbe wird in einem Flammenofen so lange erhitzt, bis das zuerst gebildete Ferrisulfat vollständig, das zugleich entstandene Cuprisulfat fast ganz in Oxyd übergeführt worden, worauf das bei gleicher Temperatur noch nicht zersetzte Silbersulfat dem Röstgut durch heisses Wasser entzogen wird. Aus der wässerigen Lösung fällt man das Silber vermittelst Kupfer, $Ag_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + Ag_2$; Nebenproduct ist Kupfervitriol. — In Sachsen wurde früher auch nach dem sog. Amalgamations-Verfahren gearbeitet. Es werden nach diesem Verfahren die Silbererze mit Chlornatrium geröstet, wodurch alles vorhandene Silber in Chlorsilber umgewandelt wird. Die zerkleinerte Masse behandelt man hierauf mit Eisenspähnen, Wasser und Quecksilber in rotirenden Fässern; das Eisen reducirt das Chlorsilber zu Silber: $2\,AgCl + Fe = FeCl_2 + Ag_2$, welches letztere in dem Quecksilber zu »Silberamalgam« sich auflöst. Aus dem abgelassenen Silberamalgam trennt man das Silber vom Quecksilber durch Destillation; das übergegangene Quecksilber wird von Neuem benützt. In Gegenden, wo es an Brennmaterial mangelt, wie in Mexico

wie Kupfer. Um diese möglichst abzuscheiden, schmilzt man das Werksilber mit etwas Blei zusammen und treibt hierauf das Blei vor dem Gebläse ab: Feinbrennen des Silbers; vgl. in der Anm. bei »Treibarbeit«. Chemisch reines Silber erhält man durch Lösen von Werksilber oder von Silbermünzen in Salpetersäure, Fällen des Silbers aus der Lösung vermittelst Salzsäure und Reduction des gut ausgewaschenen Chlorsilbers zu Metall.[1])

---

und Peru, wird die Ueberführung der Silbererze in Chlorsilber durch inniges Vermengen der Erze mit Chlornatrium bei Gegenwart von Wasser und Kupfervitriol (Magistral) ausgeführt, es entsteht hierbei Kupferchlorür, das mit Schwefelsilber sich umsetzt in Chlorsilber und Kupfersulfür: $2\,CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl$. — Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz geschieht durch die sog. Treibarbeit oder Cupellation, welche auf der Eigenschaft des Silbers beruht, dass dieses als Edelmetall bei hoher Temperatur sich nicht oxydirt. Man schmilzt das silberhaltige Blei, das durch Rösten des Bleiglanzes und Glühen des Röstgutes unter Luftabschluss (siehe Blei) gewonnen wurde und alles in dem Bleiglanz vorhandene Silber enthält, bei Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Das zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirte Blei fliesst theils aus den Seitenöffnungen des Treibheerdes ab, theils wird es von der porösen Sohle des Heerdes eingesogen; das im Feuer nicht oxydirbare Silber hinterbleibt in geschmolzenem Zustande, die schliesslich nur noch dünne Schicht von Bleioxyd zerreisst, so dass plötzlich die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers zum Vorschein kommt: Silberblick. Enthält das Blei weniger als ein Procent Silber, dann wird es vor dem »Cupelliren« dem »Patinsoniren« unterworfen. Zu diesem Zweck schmilzt man das metallische Blei und lässt es langsam erkalten; es krystallisirt zuerst reines Blei aus, welches mittelst Sieben ausgeschöpft wird, während die gebildete Legirung von Blei mit mehr Silber leichter schmilzt und daher flüssig bleibt; durch öfteres Wiederholen des Prozesses resultirt das erforderliche Blei mit ein Procent Silber, das nun cupellirt wird.

[1]) Die Reduction wird vorgenommen entweder durch Schmelzen des trockenen Chlorsilbers mit Soda: $2\,AgCl + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2\,NaCl$ und $Ag_2CO_3 = Ag_2 + O + CO_2$, oder durch Behandeln des feuchten Chlorsilbers mit Zink, Eisen: $2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + Ag_2$, oder schliesslich durch Erwärmen mit Natronlauge und Traubenzucker. Das mit Zink oder Eisen reducirte Chlorsilber muss aber mit Salzsäure ausgekocht und dann umgeschmolzen werden, indem man es am besten mit einer Lösung von Borax und Salpeter durchtränkt, trocknet und in der Höhlung eines Kalkstückes zum Schmelzen bringt; in gleicher Weise wird das Umschmelzen des mit Traubenzucker reducirten Silbers bewirkt.

Das Silber selbst ist ein rein weisses, sehr dehnbares,[1]) stark glänzendes Metall vom spec. Gew. 10.5. Es schmilzt gegen 950° und absorbirt in geschmolzenem Zustande das 22fache seines Volumens Sauerstoff, welchen es aber beim Erkalten wieder abgibt — Spratzen des Silbers — wodurch die Oberfläche des erkalteten Metalls ein höckeriges Aussehen bekommt.[2]) In der Knallgasflamme verwandelt es sich in einen grünlichen Dampf. Als »Edelmetall« verbindet es sich nicht direct mit Sauerstoff, wie denn auch das Silberoxyd, Ag_2O, beim Erhitzen in metallisches Silber und Sauerstoff zerfällt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, heisse concentrirte Schwefelsäure löst es zu Silbersulfat, SO_4Ag_2, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefeldioxyd: $Ag_2 + 2\,SO_4H^2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + 2\,H_2O$.[3]) In mässig concentrirter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte zu Silbernitrat, NO_3Ag —: $3\,Ag_2 + 8\,NO_3H = 6\,NO_3Ag + 2\,NO + 4\,H_2O$.[3]) Mit den Halogenen verbindet sich das Silber direct, ebenso mit Schwefel, weshalb silberne Gegenstände in schwefelwasserstoffhaltiger Luft anlaufen.

Reines Silber ist zu weich, als dass es direct zu Geräthschaften, Münzen etc. verarbeitet werden könnte, weshalb es in der Praxis stets mit Kupfer legirt wird. Silbergeräthe oder -Schmuck enthält in Deutschland 75 Procent[4]), in Oesterreich 82 Procent, in Frankreich 80 bis 95 Procent und in England 92.5 Procent Silber. Die meisten Silbermünzen bestehen aus 90 Procent Silber und 10 Procent Kupfer, die englischen Schillinge enthalten jedoch 92.5 Procent Silber.

Das Silber bildet nur ein basisches Oxyd, das

---

[1]) Aeusserst dünn ausgeschlagen, dient es als Blattsilber [Argentum foliatum] zum Versilbern der Pillen etc.

[2]) Je reiner das Silber ist, desto schöner zeigt es die Erscheinung des Spratzens.

[3]) Vgl. bei Kupfer, pag. 102 und 103.

[4]) Der Gehalt an Silber in einer Legirung wurde früher durch die Anzahl Lothe ausgedrückt, die in einer Mark = 16 Loth = 1/2 ℔ enthalten sind. Die deutschen Silbergeräthe mit 75 Procent Silber sind also 12löthig. Jetzt wird aber allgemein der Feingehalt von derartigen Legirungen immer auf 1000 Theile bezogen.

Silberoxyd, Ag_2O, in welchem das Silber einwerthig auftritt. Der Körper entsteht beim Hinzufügen von Alkalilaugen zu Silbersalzlösungen als dunkelbrauner pulvriger Niederschlag: $2\,NO_3Ag + 2\,KOH = Ag_2O + H_2O + 2\,NO_3K$[1]). In Wasser ist Silberoxyd etwas löslich und bläut daher rothes Lackmuspapier. Diese Eigenschaft sowohl, als die Thatsache, dass die Lösung von Silbernitrat neutral reagirt, beweist zur Genüge den stark basischen, fast alkaliähnlichen Charakter des Silberoxydes. Schon bei 250° zersetzt sich das Silberoxyd, entsprechend der Gleichung: $Ag_2O = Ag_2 + O$[2]).

I

Von den Silbersalzen, die also dem Oxyde Ag_2O entsprechen, besitzt das **salpetersaure Silber,** *Silbernitrat,* NO_3Ag [Argentum nitricum crystallisatum], die grösste Wichtigkeit. Es wird durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure und Verdampfen der salpetersauren Lösung bis zur Krystallisation in grossen, rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln erhalten.[3]) Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in $^1/_2$ Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol; die Reaction dieser Lösung ist, wie bereits erwähnt, neutral, zum Unterschiede von den Lösungen der meisten Schwermetallsalze, welche mehr oder weniger sauer reagiren. Das Silbernitrat schmilzt bei 218°[4]) und erstarrt beim

---

[1]) Ein Silberhydroxyd, Ag—OH, ist nicht mit Sicherheit bekannt, doch reagirt frisch gefälltes Silberoxyd wie Ag—OH; z. B. Isopropyljodid liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd den Isopropylalkohol, was sich am einfachsten so formuliren lässt: $(CH_3)_2 = CH\,J + Ag—OH = JAg + (CH_3)_2 = CH(OH)$; vgl. Alkohole.

[2]) Andererseits vermag aber Silber, wenn man über dasselbe oder über Silberoxyd Ozon leitet, mehr Sauerstoff aufzunehmen, indem sich hierbei die schwarzen glänzenden Octaëder des Silbersuperoxydes, Ag_2O_2, bilden.

[3]) Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure resultirt ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupfernitrat; dieses Gemenge wird nun bei dunkler Rothgluth geschmolzen, wodurch sich das Kupfernitrat zu Kupferoxyd zersetzt; der Schmelze entzieht man das unveränderte Silbernitrat durch Wasser und bringt es zur Krystallisation.

[4]) Durch stärkeres Erhitzen entsteht zunächst Silbernitrit, NO_2Ag, welches bei hoher Temperatur vollständig zerfällt in Silber, Sauerstoff und Stickstoff.

Abkühlen zu einer strahlig-krystallinen Masse; in Stangen gegossen, findet es unter dem Namen Höllenstein, Lapis infernalis, [Argentum nitricum fusum], in der Medicin als heftiges Aetzmittel Verwendung, indem es mit den Eiweisskörpern unlösliche Verbindungen eingeht. Mit zwei Theilen Kaliumnitrat zusamengeschmolzen, bildet es einen weniger zerbrechlichen Höllenstein [Argentum nitricum cum Kalio nitrico, Argentum nitricum mitigatum].

Mit Ammoniak gibt das Silbernitrat einen Niederschlag von Silberoxyd, Ag_2O, der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt aber vollkommene Lösung.[1]) Auch frisch gefälltes Silberoxyd löst sich in Ammoniak sehr leicht; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten schwarze Krystalle von Berthollet's Knallsilber, $Ag_2O \cdot 2\,NH_3$, die in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung explodiren.

Chlorwasserstoff, ClH, oder lösliche Chloride bewirken in Silbernitratlösung die Abscheidung eines weissen, käsigen Niederschlags von **Chlorsilber,** *Silberchlorid,* AgCl, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist. Bei 451° schmilzt es ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, die zu einer hornartigen Masse erstarrt und so zur Wägung gebracht werden kann.[2]) Das Chlor-

[1]) Eine saure Silbernitratlösung wird daher durch Ammoniak nicht gefällt. — Beim Eindunsten einer mit Ammoniak gesättigten Silbernitratlösung scheiden sich rhombische Krystalle, $NO_3Ag \cdot 2\,NH_3$, ab.

[2]) Silbernitrat ist daher ein Reagens auf Salzsäure und umgekehrt dient Salzsäure zum Nachweis des Silbers. Da ferner das Chlorsilber ohne Zersetzung schmilzt, wobei es vollständig wasserfrei wird, bestimmt man sowohl Silber als Chlor quantitativ als *AgCl.* Ausserdem beruht auf der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in verdünnten Säuren die Titration des Silbers nach Gay-Lussac; man benutzt zu diesem Zweck $^1/_{10}$ Normal-NO_3Ag-Lösung und $^1/_{10}$ Normal-HCl, wobei das Ende der Titration daran erkannt wird, dass ein Tropfen der Titersubstanz keine Trübung mehr in der Flüssigkeit hervorruft. Da die Lösung des Silbernitrats neutral reagirt, so kann die Titration auch in neutraler Lösung unter Anwendung von gelbem chromsaurem Kalium, CrO_4K_2, welches natürlich Chloride, etc. nicht enthalten darf, als Indicator ausgeführt werden, wenn man zugleich an Stelle der $^1/_{10}$ Normal-HCl $^1/_{10}$ Normal-NaCl verwendet: Titration des Silbers nach Mohr. Das Ende der Titration zeigt

silber löst sich, namentlich in frisch gefälltem Zustande, ziemlich leicht in concentrirter Salzsäure,[1]) ferner in Ammoniak zu $AgCl \cdot 3NH_3$, in unterschwefligsaurem Natrium zu S_2O_3NaAg, in Cyankalium zu $CNAg \cdot CNK$. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt das Chlorsilber übrigens nur beim Ansäuern mit Salpetersäure und Verdünnen der Flüssigkeit wieder quantitativ aus.

Bromwasserstoff, BrH, und lösliche Bromide fällen blassgelbes **Bromsilber,** *Silberbromid,* AgBr, welches in Ammoniak sich schwieriger auflöst als Chlorsilber, im Uebrigen aber diesem sehr ähnlich ist.

Durch Jodwasserstoff, JH, und lösliche Jodide wird hellgelbes **Jodsilber,** *Silberjodid,* AgJ, niedergeschlagen. Dasselbe ist vollständig unlöslich in Ammoniak, löst sich aber, wie das Chlor- und Bromsilber leicht in unterschwefligsaurem Natrium oder Cyankalium. Sowohl Chlor-, wie Brom- und Jodsilber werden durch Sonnenlicht, oder an chemisch wirksamen Strahlen reichem künstlichem Licht (Magnesiumlicht) anfangs violett, später dunkel bis schwarz gefärbt und besitzen in diesem Zustande die Eigenschaft, fein vertheiltes metallisches Silber zu fixiren; hierauf beruht ihre Anwendung in der Photographie.[2])

Blausäure, CNH, oder Cyankalium, CNK, erzeugen in Silbernitratlösung einen weissen,

---

hier das Auftreten einer braunen Wolke von CrO_4Ag_2 an. Um auch saure Flüssigkeiten, wie Blausäure-haltige Präparate mit Silbernitrat in neutraler Lösung titriren zu können, verwendet Mohr einen Zusatz von geschlämmtem Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, welches die freie Säure neutralisirt, ohne auf das sich schliesslich bildende CrO_4Ag_2 einzuwirken.

[1]) Da sich Kupferchlorür gegen concentrirte Salzsäure ganz analog verhält, so folgt auch aus dieser Eigenschaft für das erstere die dem $AgCl$ entsprechende Formel, $CuCl$.

[2]) Das vom Licht nicht veränderte Chlor-, Brom- oder Jodsilber wird durch Eintauchen in eine Lösung von Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natrium entfernt: Fixirbad. — Die Schwärzung der Silbersalze am Licht beruht wahrscheinlich nur auf einer Abscheidung von fein vertheiltem metallischem Silber, obwohl auch angenommen wird, dass das durch Belichtung veränderte Chlor-, Brom- oder Jodsilber Oxydulverbindungen der Form, Ag_2X, enthalte.

flockigen Niederschlag von **Cyansilber,** *Silbercyanid,*[1]) CNAg, das in überschüssigem Cyankalium sich leicht löst zu dem Doppelcyanid, CNAg·CNK, und auch in Ammoniak löslich ist. Die Lösung in Cyankalium dient zur galvanischen Versilberung.

Mit löslichen Rhodan- (Schwefelcyan-) Metallen, wie CNSK, entsteht ein weisser, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag von **Rhodansilber,** *Silberrhodanid,* CNSAg.[2]) Wie die meisten in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, löst sich auch dieser Niederschlag in Ammoniak.[3])

In Silbernitratlösung gibt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von **Schwefelsilber,** *Silbersulfid,*, Ag_2S, das in verdünnten Säuren, in Ammoniak, Schwefelalkalien unlöslich, in warmer Salpeter-

---

[1]) Das Cyansilber unterscheidet sich vom Chlorsilber dadurch, dass es im Licht nicht schwarz wird und beim Erhitzen sich zersetzt in metallisches Silber, gasförmiges Cyan, $(CN)_2$, und braunschwarzes, festes Paracyan, (CN)x. — Liebig begründete eine Titration der Blausäure mit $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$, gestützt auf folgende Vorgänge: I. $NO_3Ag + 2\,CNK = CNAg \cdot CNK + NO_3K$, II. $CNAg \cdot CNK + NO_3Ag = 2\,CNAg + NO_3K$, d. h. beim allmählichen Hinzufügen von Silbernitrat zu Cyankaliumlösung löst sich das zuerst gebildete Cyansilber wieder auf; sobald aber alle vorhandene Blausäure in das Doppelsalz CNAg·CNK übergeführt ist, bewirkt der nächste Tropfen Silberlösung eine Abscheidung von Cyansilber (Ende der Titration). 1 *Ag NO₃* entspricht daher 2 *CNH!* Der Endpunkt wird schärfer angezeigt, wenn man etwas Chlornatrium zusetzt, wodurch an Stelle von Cyansilber Chlorsilber ausfällt *(Arzneibuch)*; oder man verwendet zum gleichen Zweck Jodkalium.

[2]) Diese Umsetzung benützt Volhard für seine äusserst exacte Silbertitration vermittelst $^1/_{10}$ Normal-$CNSNH_4$ (Rhodanammon). Die Volhard'sche Methode liefert ebenso genaue Resultate, wie die Silbertitration nach Gay-Lussac und ist in der Ausführung sehr bequem. Volhard verwendet nämlich als Indicator eine mit ausgekochter Salpetersäure entfärbte Lösung von Eisenammoniakalaun, $(SO_4)_2Fe_3 \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 24\,H_2O$, und da die Reaction zwischen Rhodanammon und Eisenoxydsalzen — Eintritt einer Rothfärbung in Folge Bildung von Ferrirhodanid, $Fe(CNS)_3$ — ungemein empfindlich ist, lässt sich das Ende der Titration naturgemäss ausserordentlich scharf beobachten.

[3]) In Ammoniak unlöslich sind Jodsilber und Schwefelsilber, schwer löslich ist Bromsilber.

säure und in Cyankaliumlösung löslich ist.[1]) Bei vorsichtigem Glühen an der Luft wird das Schwefelsilber zu **schwefelsaurem Silber,** *Silbersulfat,* SO_4Ag_2, oxydirt; letzteres bildet kleine rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen, die mit wasserfreiem Natriumsulfat isomorph sind.

Silbernitrat ist eines der hauptsächlichsten Reagentien auf Säuren, da die Silbersalze vieler Säuren unlöslich sind und sonst charakteristische Merkmale aufweisen.[2])

Element mit höchstem Atomgewicht ist in der I. Gruppe des Systems das

Gold.

Au = 196.7.

Entsprechend dieser Stellung zeigt es ein von seinen Atomanalogen etwas abweichendes Verhalten,[3]) was sich schon darin äussert, dass das Gold in seinen Verbindungen sowohl einwerthig, als auch dreiwerthig auftritt.

In der Natur findet es sich fast ausschliesslich gediegen, eingesprengt in krystalline Gesteine, durch deren Zertrümmerung und Verwitterung die Goldsandlager entstanden sind.[4]) Bedeutende Goldlager besitzen Australien, Brasilien, Californien und Russland.

---

[1]) Die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers in gelbem Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, unterscheidet das Ag_2S von den Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns, die Löslichkeit in warmer Salpetersäure vom Schwefelquecksilber, HgS. — Auf trockenem Wege werden die Silberverbindungen daran *erkannt,* dass sie beim Erhitzen mit Soda auf Kohle ein glänzend weisses, dehnbares Metallkorn ohne Beschlag geben.

[2]) Z. B. ist phosphorsaures Silber, PO_4Ag_3, gelb, arsenigsaures Silber, AsO_3Ag_3, ebenfalls gelb, arsensaures Silber, AsO_4Ag_3, rothbraun, chromsaures Silber, CrO_4Ag_2, braunroth, u. s. f.

[3]) So weisen speciell in den unpaaren Reihen, die Elemente mit höchstem Atomgewicht: Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth in ihren Eigenschaften gewisse, theilweise sogar ganz beträchtliche Abweichungen von jenen der anderen Elemente der gleichen Verticalreihe auf.

[4]) Deshalb führen auch viele Flüsse, die, wie der Rhein, im Urgebirge entspringen, geringe Mengen Goldsand; der Sand des Oberrheins wird seit Jahrhunderten auf Gold verwaschen.

Zur Gewinnung des Goldes wird das gepulverte Gestein oder der goldhaltige Flusssand mit fliessendem Wasser gewaschen, wodurch alle leichteren Theilchen weggeschwemmt werden und das specifisch sehr schwere Gold zurückbleibt. Ferner lässt sich das Gold auch durch Quecksilber ausziehen; das erhaltene Goldamalgam wird dann erhitzt, um das Quecksilber wieder abzudestilliren.[1]) Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Gold vermittelst Chlorwasser auflöst, und aus der entstandenen Goldchloridlösung, $AuCl_3$, durch Ferrosulfat, SO_4Fe, oder besser Ferrochlorid, $FeCl_2$, das Gold niederschlägt: $AuCl_3 + 3\,FeCl_2 = Au + 3\,FeCl_3$.[2])

Das Gold hat in compactem Zustande eine schön gelbe Farbe, ein spec. Gew. von 19.32, schmilzt bei 1045° zu einer grünlichen Flüssigkeit und kann bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt werden. Das reine Gold ist ziemlich weich,[3]) fast so weich wie Blei, und das dehnbarste aller Metalle; man kann es zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu äusserst dünnen Blättchen schlagen, welche grün durchscheinen: Blattgold, Aurum foliatum.

---

[1]) Das so gewonnene Gold muss zur weiteren Reinigung mit Salpetersäure — daher auch deren Namen »Scheidewasser« — oder concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden, um das im natürlich vorkommenden Golde fast stets vorhandene Silber resp. Kupfer aufzulösen; das Gold wird von beiden Säuren auch beim Kochen nicht angegriffen. Gold löst sich nur in einem heissen Gemische von 3 Theilen Salzsäure mit 1 Theil Salpetersäure, welches Gemisch deshalb Königswasser, Aqua regis, genannt wird, da es Gold, den »König der Metalle« zur Auflösung bringt. Das Königswasser wirkt ähnlich dem Chlorwasser — einer Auflösung von Chlor in Wasser, das gleichfalls Gold direct löst.

[2]) Durch Fällung mit Ferrosulfat oder Ferrochlorid lässt sich aus dem käuflichen Gold leicht chemisch reines Gold darstellen, indem man es in Königswasser löst und die Lösung durch das Ferrosalz reducirt; dabei fällt das Gold als zartes braunes Pulver aus.

[3]) Aus diesem Grunde gebraucht man in der Praxis stets Legirungen des Goldes mit Kupfer oder Silber, welche eine grössere Härte als das reine Gold besitzen. Die Gold-Silberlegirungen sind blasser als reines Gold: Mattgold; die Gold-Kupferlegirungen zeigen eine röthliche Färbung: Rothgold. Die Goldmünzen der meisten Staaten haben einen Feingehalt von 900 Theilen Gold in 1000 Theilen Legirung. Der Feingehalt der Schmucksachen wird in Karat angegeben; gewöhnlich benützt man dazu 14-karätiges Gold; da 24 Karat gleich 1 Mark Gold, so enthält das 14-karätige 58.3 Procent reines Gold.

Gold wird durch Sauerstoff selbst beim Glühen nicht verändert. Die gewöhnlichen Säuren greifen es nicht an; nur Königswasser oder Chlorwasser[1]) löst es, und zwar zu **Goldtrichlorid,** *Aurichlorid,* $AuCl_3$.[2]) Beim Eindampfen der Lösung in Königswasser zur Trockene erhält man es als dunkelbraune, zerfliessliche krystalline Masse, während aus der concentrirten Lösung von Gold in Königswasser grosse gelbe Tafeln der Goldchlorwasserstoffsäure, $AuCl_4H \cdot 4\,H_2O = AuCl_3 \cdot ClH \cdot 4\,H_2O$,[3]) anschiessen. Die Salze dieser Säure, die früher als »Doppelchloride« aufgefasst wurden, nennt man Chloraurate.[4])

Das **Chlorgoldnatrium,** *Natriumchloraurat,* $AuCl_4Na \cdot 2\,H_2O = AuCl_3 \cdot ClNa \cdot 2\,H_2O$, lange gelbe Prismen, ist officinell unter dem Namen Auro-Natrium chloratum und wird auch in der Photographie benützt.

Durch Erwärmen der Goldchloridlösung mit Magnesiumoxyd, MgO, entsteht unlösliches, braunes

---

[1]) Vgl. Anm. 1, auf voriger Seite.

[2]) Beim Ueberleiten von Chlor über fein vertheiltes, durch schweflige Säure gefälltes und nachher bei 150° getrocknetes Gold entsteht gleichfalls Aurichlorid. Zieht man das chlorirte Gold mit Wasser aus, dann resultirt eine neutrale Lösung von Goldchlorid.

[3]) Die Constitution dieser Säure ist:

$$\overset{III}{Au}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl=Cl-H\end{matrix}$$

, entsprechend der Sauerstoffverbindung $\overset{III}{Au}\begin{matrix}=O\\-O-H,\end{matrix}$

wenn man sich in letzterer das Sauerstoffatom durch 2 Cl und das Hydroxyl, — OH, durch die Gruppe $-\overset{III}{(Cl=}\overset{III}{Cl)}-H$ ersetzt denkt. Die Goldchlorwasserstoffsäure, $\overset{III}{Au}Cl_4H$, steht übrigens zu der Borfluorwasserstoffsäure, $\overset{III}{B}F_4H$, in demselben Verhältniss, wie die Platinchlorwasserstoffsäure, $\overset{IV}{Pt}Cl_6H_2$, zur Kieselfluorwasserstoffsäure, $\overset{IV}{Si}F_6H_2$.

[4]) Namentlich wichtig sind diese Chloraurate für die organische Chemie, indem viele dem Ammoniak im chemischen Verhalten ähnliche oder sich direct vom Ammoniak ableitende Basen dem Ammoniumsalz, $AuCl_4NH_4 \cdot H_2O$, analoge, krystallisirende und wohl charakterisirte Verbindungen liefern, die in Folge dessen zur Erkennung der betr. Basen dienen können!

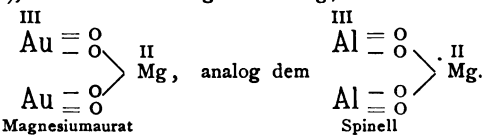
Magnesiumaurat,[1]) Au_2O_4Mg. Diesem entzieht concentrirte Salpetersäure alles Magnesium, wobei **Goldoxyd,** *Aurioxyd*, Au_2O_3, in Form eines braunen Pulvers zurückbleibt, das als Oxyd eines »Edelmetalls« gegen 250° leicht in Gold und Sauerstoff zerfällt. Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das braune Magnesiumaurat liefert dagegen **Goldhydroxyd,** *Aurihydroxyd,* $Au(OH)_3$, ein gelbrothes Pulver. Das Oxyd sowohl, wie das Hydroxyd sind in Säuren unlöslich, lösen sich aber in Alkalilaugen unter Bildung der sog. goldsauren Salze, *Aurate.*[2])

Ammoniak erzeugt in Goldchloridlösung einen gelbbraunen Niederschlag von Goldoxydammoniak, *Knallgold,* $Au_2O_3 \cdot 4\,NH_3$, welches in trockenem Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss heftig explodirt.

Schwefelwasserstoff fällt aus Goldlösungen schwarzbraunes **Goldsulfid,** *Aurisulfid,* Au_2S_3; dieses löst sich in Schwefelalkalien zu Sulfosalzen.[3])

---

[1]) Das Magnesiumaurat, Au_2O_4Mg, entspricht dem Spinell, Al_2O_4Mg, indem das wasserärmere Hydroxyd, $AuO(OH) = Au(OH)_3 - H_2O$, gleich dem wasserärmeren Aluminiumhydroxyd, $AlO(OH)$, als Säure zu fungiren vermag; also:



Magnesiumaurat Spinell

Es zeigt dies wieder deutlich den grossen Einfluss der Valenz resp. Verbindungsform auf die Eigenschaften der Verbindungen; cf. pag. 108, Anm. 2; nähern sich doch die Verbindungen des einwerthigen Goldes in ihrem Verhalten den Silbersalzen!

[2]) Kalilauge, KOH, gibt daher mit Goldchlorid einen gelbrothen Niederschlag von $Au(OH)_3$, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst; aus der Lösung krystallisiren die hellgelben Nadeln des *Kaliumaurats,* $AuO_2K \cdot 3\,H_2O$, so dass die *Goldsäure,* $AuO(OH)$, die wasserärmere Meta-Form von $Au(OH)_3$ vorstellt. — Salze des Goldoxydes mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt.

[3]) Das Gold gehört demnach analytisch zu den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, und zwar zu dem in Schwefelammon löslichen Theil. — Zur *Erkennung der Goldverbindungen* dient noch das Erhitzen mit Soda auf Kohle, wobei gelbe Flitter des Metalls erhalten werden, ferner die Reduction der Goldsalzlösungen zu metallischem Gold vermittelst Zink, Kupfer, Eisen, Ferrosalzen, arseniger

Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür, $SnCl_2$ mit etwas $SnCl_4$, bewirkt einen purpurfarbenen Niederschlag, den Cassius'schen Goldpurpur, der in der Glas- und Porzellanmalerei als rothe Farbe Verwendung findet.

Beim Erhitzen von Goldchlorid auf 180° entsteht **Goldchlorür,** *Aurochlorid,* AuCl, als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.[1])

Kalilauge, KOH, führt das Chlorür über in das dunkelviolette **Goldoxydul,** *Aurooxyd,* Au_2O, welches bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt und in Wasser beim Kochen mit blauer Farbe, aber nur schwierig in Lösung geht.

Goldcyanür, *Aurocyanid,* CNAu, bildet ein schön canariengelbes, krystallines Pulver;[2]) analog dem Cyansilber löst es sich in Cyankaliumlösung leicht, und zwar zu Kaliumaurocyanid, $CNAu \cdot CNK$. Diese cyankalische Lösung dient zur galvanischen Vergoldung.

Die II. Gruppe des periodischen Systems umfasst die Elemente:

2. Beryllium,
3. Magnesium,
4. Calcium,
5. Zink,
6. Strontium,
7. Cadmium,
8. Baryum,
11. Quecksilber.[3])

Säure, schwefliger Säure, Oxalsäure u. s. f., und schliesslich die Bildung des Cassius'schen Goldpurpurs.

[1]) Goldjodür, *Aurojodid,* AuJ, bildet sich beim Hinzufügen von Jodkaliumlösung zu Goldchlorid neben freiem Jod als citronengelbes Pulver: $AuCl_3 + 3JK = AuJ + J_2 + 3ClK$. Diese Reaction verläuft also ganz analog der Einwirkung von Jodkalium auf Cuprisalze; vgl. pag. 105, Anm. 2. Das Goldjodür ist wenig beständig und zerfällt beim Erwärmen leicht in seine Componenten.

[2]) Aurocyanid fällt beim Ansäuern mit Salzsäure aus einer Lösung des Doppelsalzes, $CNAu \cdot CNK$, das man durch Auflösen von Goldoxyd oder -sulfid in Cyankaliumlösung leicht darstellen kann. *CNAu · CNK* krystallisirt in farblosen Pyramiden.

[3]) Vgl. pag. 37, Anm. 1.

Es sind in dieser Gruppe die Verhältnisse ganz ähnlich gelagert, wie in der I. Gruppe des Systems: Das Beryllium steht, gleich dem Lithium, als typisches Element etwas ausserhalb des specifischen Charakters der Gruppe und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Aluminium — cf. pag. 24; so z. B. werden metallisches **Beryllium**[1]) und Aluminium von Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, lösen sich aber beide leicht unter Wasserstoffentwickelung in Alkalilaugen. Ausserdem zeigt das Beryllium, wie in der I. Gruppe das Lithium in seinen Reactionen dem Natrium gleicht — cf. pag. 27 — grosse Aehnlichkeit mit dem Magnesium,[2]) wodurch zugleich für letzteres die dem Natrium analoge Stellung in der II. Gruppe festgelegt erscheint. Ferner besitzen die den paaren Reihen angehörenden Metalle der alkalischen Erden Calcium, Strontium, Baryum weitgehende Uebereinstimmung in ihrem Verhalten, ganz analog den

[1]) Das *Beryllium* kommt in der Natur nur selten vor, meist als Begleiter des Aluminiums; z. B. der Beryll ist ein Aluminiumberylliumsilicat, $(SiO_3)_6 Al_2 Be_3$; Smaragd, welcher durch geringe Mengen Chromoxyd grün gefärbt erscheint, hat dieselbe Zusammensetzung. Der Chrysoberyll, Al_2O_4Be, gehört zu der Klasse der Spinelle. Das Beryllium wird durch Erhitzen seiner Halogendoppelsalze mit Natrium als silberweisses Metall erhalten. Berylliumoxyd, BeO, löst sich, gleich dem Aluminiumoxyd, in Alkalien. Das Kaliumberylliumsulfat, $SO_4Be \cdot SO_4K_2 \cdot 3\,H_2O$, ist, wie Alaun, $(SO_4)_3 Al_2 . SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$, in Wasser schwer löslich, beweist aber durch seine Zusammensetzung die Unrichtigkeit der früheren Annahme, dass das Beryllium als ein dem Aluminium analoges Element dreiwerthig sei.

[2]) Es vermag Beryllium, wie Magnesium in metallischem Zustande das Wasser selbst in der Siedehitze nur schwierig zu zersetzen; ihre Oxyde, BeO und MgO, sowie Hydroxyde, $Be(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$, sind in Wasser nahezu unlöslich, die Hydroxyde, $Be(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$, spalten schon bei schwachem Erhitzen Wasser ab, die Carbonate, CO_3Be und CO_3Mg, verlieren bei gelindem Erwärmen Kohlensäure, aus den Chloriden, $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, verflüchtigt sich beim Erhitzen neben Wasser auch Salzsäure. Das sind Alles Reactionen, welche einmal die weitere Analogie des Berylliums mit dem Magnesium darthun, dann aber auch beweisen, dass beide Elemente sich wesentlich von den Erdalkalimetallen unterscheiden, welche Thatsache in der Löslichkeit der Sulfate, SO_4Be und SO_4Mg, in Wasser noch prägnanter zum Ausdruck gelangt: In Uebereinstimmung damit zeigen in der I. Gruppe Lithium und Natrium ebenso wesentliche Unterscheidungsmerkmale von den übrigen Alkalimetallen; cf. pag. 65.

so nahe mit einander verwandten Elementen der »Kalium-Reihe«, Kalium, Rubidium, Cäsium. Und, in den unpaaren Reihen schliessen sich, gemäss der doppelten Periodicität der grossen Perioden, an das Leichtmetall Magnesium, die drei Schwermetalle, Zink, Cadmium, Quecksilber, eine Erscheinung, die sich gleichfalls in der I. Gruppe des Systems wieder findet; nur kommen das Quecksilber, Cadmimium, Zink dem Magnesium bedeutend näher, als in der I. Gruppe das Gold, Silber, Kupfer dem Natrium; cf. pag. 99 f.

Entsprechend den für die II. Gruppe des Systems charakteristischen Verbindungsformen, $\overset{II}{R}O$, resp. $\overset{II}{R}X_2$, treten die *Metalle der alkalischen Erden,* das *Calcium, Strontium, Baryum* in ihren Verbindungen *zweiwerthig* auf. Den Namen »Erdalkalimetalle« erhielten die drei Elemente, weil die Eigenschaften ihrer Oxyde sowohl an die der Alkalien d. h. Oxyde der Alkalimetalle, als auch an diejenigen der Oxyde der eigentlichen Erden, wie Thonerde, Al_2O_3, erinnern. Es sind nämlich die drei Oxyde, CaO, SrO, BaO, analog dem Al_2O_3, feuerbeständig,[1]) aber sie lösen sich andererseits, wenn auch ziemlich schwierig, in Wasser und die wässerige Lösung, welche die Hydroxyde, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ enthält, besitzt, analog den Alkalilaugen, stark alkalische Reaction, obwohl das Aluminiumoxyd, Al_2O_3, und dessen Hydroxyd, $Al(OH)_3$, in Wasser vollständig unlöslich ist. Während nun in dieser Hinsicht, wie auch in freiem Zustande die Erdalkalimetalle den Alkalimetallen gleichen, unterscheiden sie sich doch wesentlich von jenen durch die Unlöslichkeit der Carbonate, $CO_3\overset{II}{R}$, Phosphate, $(PO_4)_2\overset{II}{R}_3$, und vor allem durch die Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit der Sulfate, $SO_4\overset{II}{R}$. Speciell

[1]) Das Calciumoxyd, CaO, ist sogar, gleich dem Aluminiumoxyd, Al_2O_3, unschmelzbar, und strahlt in glühendem Zustande helles Licht aus, wovon in der Praxis Anwendung gemacht wird: Drummond'sches Kalklicht; cf. pag. 52, Anm. 2.

das Baryumsulfat, SO_4Ba, ist in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich, Calciumsulfat, SO_4Ca, dagegen löst sich in 400 Theilen Wassers, und das Strontiumsulfat, SO_4Sr, steht in Bezug auf seine Löslichkeit ungefähr in der Mitte. Letzteres Verhältniss wiederholt sich übrigens bei den Eigenschaften der drei Metalle selbst, sowie bei ihren anderen Verbindungen und beruht auf der mit steigendem Atom-Gewicht fortschreitenden Zunahme des elektropositiven Metallcharakters[1]) resp. der Basicität: in der I. Gruppe tritt ja bei den gleichfalls den paaren Reihen zugehörenden Elementen, Kalium, Rubidium, Cäsium, die analoge Abstufung ebenso markant hervor; cf. pag. 64.

Indem die drei Metalle, Calcium, Strontium, Baryum, das Wasser, gleich den Alkalimetallen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur etwas langsamer zersetzen,[1]) können sie nicht in freiem Zustande in der Natur existiren. Von denselben gehört das

Calcium

$Ca = 39.9$

mit zu den am meisten verbreiteten Elementen und findet sich in mächtigen, geschichteten Ablagerungen als Carbonat, CO_3Ca, sowie als Sulfat, $SO_4Ca \cdot 2H_2O$, ferner in ausgedehnten Lagern als Phosphorit $(PO_4)_2Ca_3$, als Flussspath, $CaFl_2$; Calciumsilicate bilden einen Bestandtheil der meisten älteren krystallinen Gebirgsarten. In Fluss- und Quellwasser sind Calciumcarbonat und -sulfat die hauptsächlichen mineralischen Beimengungen — cf. pag. 49 — auch enthält der Organismus der Pflanzen und Thiere stets Calciumverbindungen.

Das Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall vom spec. Gew. 1.55 bis 1.6; es wird dargestellt durch Elektrolyse[2]) von geschmolzenem Chlorcalium, $CaCl_2$.

[1]) Es oxydirt sich metallisches Baryum leichter und zersetzt das Wasser energischer, als dies Strontium und Calcium thun; das Baryum kommt eben in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr nahe; vgl. nächste Seite Anm. 2 und pag. 139, Anm. 2.

[2]) Bemerkenswerther Weise können weder Calciumoxyd, noch Strontium- und Baryumoxyd durch Erhitzen mit Kohle, Eisen oder Natrium reducirt werden.

Letzteres entsteht durch Auflösen von natürlichem kohlensauren Kalk, CO_3Ca, in Salzsäure, ClH —: $CO_3Ca + 2\,ClH = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$;[1]) siehe weiter unten.

Der natürlich vorkommende kohlensaure Kalk, CO_3Ca, ist überhaupt das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Calciumverbindungen; beim Glühen[2]) desselben in den sog. »Kalköfen« erhält man den gebrannten Kalk, **Aetzkalk,** CaO, *Calciumoxyd* [Calcaria usta]: $CO_3Ca = CaO + CO_2$.[3]) Das Calciumoxyd bildet eine grauweisse, unschmelzbare Masse und wird in Folge dessen zur Herstellung von Kalktiegeln für das Knallgasgebläse und zum Hervorbringen des Drummond'schen Kalklichts — cf. pag. 125, Anm. 1 — benützt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfällt, mit Wasser übergossen, unter starkem Erhitzen zu einem weissen Pulver von gelöschtem Kalk, **Kalkhydrat,** $Ca(OH)_2$, *Calciumhydroxyd.*[4]) Mit wenig Wasser angerührt, gibt

---

[1]) Als Nebenproduct erhält man so das Chlorcalcium bei der Darstellung von Kohlendioxyd, CO_2, aus Marmor (CO_3Ca) und Salzsäure (ClH).

[2]) Es ist ein sehr wesentlicher Unterschied vorhanden im Verhalten der drei Carbonate, *CO_3Ca*, *CO_3Sr*, *CO_3Ba*, gegen Glühhitze: das Calciumcarbonat wird verhältnissmässig leicht zersetzt in Calciumoxyd, CaO, und Kohlendioxyd, CO_2, während das Strontiumcarbonat diese Zersetzung bedeutend schwieriger erleidet, das Baryumcarbonat bei Weissgluth schmilzt und hierbei nur wenig Kohlensäure verliert. Diese Erscheinung ist nicht allein ein Ausdruck für die mit Zunahme des Atomgewichtes wachsende Basicität der drei Oxyde, *CaO, SrO, BaO*, sondern auch ein Beweis für die Thatsache, dass das Baryum in gewisser Beziehung den Alkalimetallen nahe kommt, denn auch die Alkalicarbonate sind beim Glühen beständig; cf. pag. 82.

[3]) Chemisch rein erhält man Calciumoxyd, schön weiss, durch Verglühen von reinem Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, resp. Calciumcarbonat, CO_3Ca.

[4]) Die Hydroxyde *$Ca(OH)_2$*, *$Sr(OH)_2$*, *$Ba(OH)_2$*, weisen beim Erhitzen ein den Carbonaten analoges Verhalten auf; cf. Anm. 2: Calciumhydroxyd zerfällt beim Erhitzen leicht nach der Gleichung, $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$, ohne dabei zu schmelzen, Strontiumhydroxyd dagegen schmilzt und verliert sein Wasser schwierig, Baryumhydroxyd endlich schmilzt ohne Zersetzung. Das *$Ba(OH)_2$* verhält sich also analog dem Aetzkali, KOH; cf. pag. 71.

der gelöschte Kalk den Kalkbrei,[1]) mit mehr Wasser die Kalkmilch. Letztere liefert beim Filtriren das Kalkwasser, Aqua Calcis [Aqua Calcariae]. Das Kalkwasser[2]) schmeckt und reagirt stark alkalisch; an der Luft oder beim Einblasen des Athems trübt es sich durch die erfolgende Abscheidung von Calciumcarbonat, CO_3Ca —: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CO_3Ca + H_2O$.

Wie oben erwähnt, bildet sich **Chlorcalcium,** *Calciumchlorid,* $CaCl_2$, Calcium chloratum,[3]) beim Lösen von kohlensaurem Kalk in Salzsäure; technisch erhält man es in grosser Menge als Nebenproduct der Ammoniakdarstellung (siehe Stickstoff), des Solvay-Sodaprozesses, cf. pag. 95, der Gewinnung von chlorsaurem Kalium, cf. pag. 79 u. s. w. Aus seiner wässerigen Lösung, welche neutrale Reaction besitzt, krystallisirt es, isomorph mit Chlorstrontium,[4]) als $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ hexagonal; schon

---

Ausserdem löst sich $Ba(OH)_2$ ziemlich leicht, $Sr(OH)_2$ schwer und $Ca(OH)_2$ sehr schwer in kaltem Wasser, so dass die Löslichkeit steigt mit der Zunahme der Basicität!

[1]) **Luftmörtel** ist eine Mischung von Kalkbrei mit Sand. Derselbe erhärtet an der Luft hauptsächlich deshalb, weil das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumcarbonat verbindet: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CO_3Ca + H_2O$; diese Gleichung erklärt auch das Feuchtwerden der Wände in bewohnten Neubauten. Mit der Zeit bilden sich weiterhin durch Einwirkung des Calciumhydroxydes auf die Kieselsäure des Sandes Calciumsilicate, wodurch die Festigkeit alter Bauwerke (Römerbauten) erklärlich wird. — Den **hydraulischen Mörtel** oder **Cement** gewinnt man durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Kalkstein (Kreide) mit Thon und Quarzsand. Mit Wasser angerührt, erhärtet der Cement zu einer in Wasser unlöslichen Masse; er »löscht« sich mit Wasser nicht, da er an Stelle von Calciumoxyd, Calciumsilicat enthält. Einige natürlich vorkommende Kalksteine mit einem Gehalt von ca. 20 Procent Thon geben beim Brennen direct Cement. Wahrscheinlich beruht der Erhärtungsprozess des Cementes auf der Bildung wasserhaltiger Aluminium- und Calciumsilicate.

[2]) Da Calciumhydroxyd in 760 Theilen kalten Wassers, aber auch nur in 1345 Theilen heissen Wassers sich auflöst, so trübt sich kalt gesättigtes Kalkwasser beim Erhitzen. — Kalkliniment, eine Mischung von Leinöl mit Kalkwasser, ist ein vorzügliches Mittel gegen Brandwunden.

[3]) Findet sich natürlich im Stassfurter Tachydrit, $CaCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, und im Chlor-Apatit, $3(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaCl_2$.

[4]) Chlorbaryum dagegen krystallisirt mit nur zwei Molekülen Wasser rhombisch.

bei 29° schmilzt es in seinem Krystallwasser, gibt im Vacuum vier Moleküle des Wassers ab, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$,[1]) verliert alles Wasser erst über 200°, indem eine weisse, poröse Masse von wasserfreiem Chlorcalcium zurückbleibt. Letzteres schmilzt bei 723°; das geschmolzene Chlorcalcium erstarrt zu einer farblosen, krystallinen Masse, die ebenso, wie die poröse Masse des wasserfreien Salzes als »Trockenmittel« für Gase,[2]) Flüssigkeiten etc. benutzt wird. Für diesen Zweck eignet sich das wasserfreie Chlorcalcium, weil es hygroskopisch, an feuchter Luft zerfliesslich, ist. Das entwässerte Salz erwärmt sich sogar stark beim Befeuchten mit Wasser, während umgekehrt das Lösen des krystallisirten Salzes in Wasser bedeutende Temperaturerniedrigung hervorruft.[3]) Chlorcalcium ist löslich in absolutem d. h. wasserfreiem Alkohol;[4]) die alkoholische Lösung zeigt beim Entzünden die so *charakteristische* gelbrothe Calciumflamme, welche auch beim Einführen von Chlorcalcium am Platindraht in die farblose Flamme des Bunsen-Brenners auftritt.[5])

Des Weiteren entsteht Chlorcalcium, $CaCl_2$, neben **unterchlorigsaurem Calcium,** $Ca(OCl)_2$, *Calciumhypo-*

---

[1]) Nur Ammoniakgas kann mit Chlorcalcium nicht getrocknet werden, da das wasserfreie Salz mit grosser Begierde Ammoniak absorbirt unter Bildung des Ammoniakadditionsproductes, $CaCl_2 \cdot 8NH_3$.

[2]) Durch Erhitzen des krystallisirten Chlorcalciums auf 200° erhält man gleichfalls, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, als poröse, sehr hygroskopische Masse, die wie das wasserfreie und geschmolzene Salz als »Trockenmittel« Verwendung findet.

[3]) Krystallisirtes Chlorcalcium, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, und Schnee geben eine Temperaturerniedrigung von —48°; Kältemischung! — Das Auftreten von Wärme beim Befeuchten des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser spricht übrigens für eine feste chemische Bindung des Krystallwassers im $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

[4]) Auch Chlorstrontium löst sich in absolutem Alkohol, Chlorbaryum ist darin unlöslich: *Trennung des Sr vom Ba!* Von den drei Nitraten, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ ist nur Calciumnitrat in absolutem Alkohol löslich: *Trennung des Ca vom Sr und Ba!*

[5]) Am besten wird die Substanz jedesmal vor dem Einführen in die Flamme mit Salzsäure befeuchtet, da nur die flüchtigen Metallverbindungen eine Flammenfärbung erzeugen; cf. bei Kupfer, pag. 108, Anm.

chlorit[1]) beim Ueberleiten von Chlor über trockenes Calciumhydroxyd: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,H_2O$. Dieses Gemenge von gleichen Molekülen Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Calcium nennt man **Chlorkalk** oder Bleichkalk [Calcaria chlorata];[2]) derselbe enthält stets noch unangegriffenes Calciumhydroxyd,[3]) sowie Calciumcarbonat, das der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft seine Anwesenheit verdankt. Der Chlorkalk ist ein weisses Pulver von

---

[1]) Das Calciumhypochlorit ist in reinem Zustande nicht bekannt.

[2]) Indem auch die Einwirkung von Chlor auf die Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nach der analogen Gleichung, $2\,KOH + 2\,Cl = KCl + KOCl + H_2O$, verläuft, kann der Chlorkalk als äquimoleculares Gemenge von $CaCl_2$ mit $Ca(OCl)_2$ betrachtet werden. Andererseits könnte man den Chlorkalk auch als die chemische Verbindung, $CaCl_2 \cdot Ca(OCl)_2$, auffassen, welcher nach Odling und Lunge die Constitution $Ca \begin{smallmatrix} Cl \\ OCl \end{smallmatrix}$ zukommen würde. — Indess ist diese Frage noch nicht mit aller Sicherheit entschieden.

[3]) Der technisch dargestellte Chlorkalk enthält nur 25 bis höchstens 36 Procent wirksames Chlor (gegen 48.9 Procent der Theorie), indem stets eine gewisse Menge Calciumhydroxyd unangegriffen bleibt. — Der officinelle Chlorkalk soll einen Gehalt von mindestens 25 Procent wirksamen Chlors besitzen; unter wirksamem Chlor versteht man diejenige Chlormenge, welche beim Ansäuern des Chlorkalks in Freiheit gesetzt wird: verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln nun aus dem Chlorkalk doppelt soviel Chlor, als der im Chlorkalk vorhandenen Menge Hypochlorit entspricht, denn I. $Ca(OCl)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,Cl-OH$; II. $2\,Cl-OH + 2\,HCl = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$, d. h. die durch Salzsäure zuerst frei gewordene unterchlorige Säure, $Cl-OH$, setzt sich mit der überschüssigen Salzsäure sofort um zu Chlor und Wasser; ferner nimmt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalk auch das Chlorcalcium an der Reaction theil: I. $CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HCl$; II. $Ca(OCl)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,Cl-OH$; III. $2\,HCl + 2\,Cl-OH = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$, so dass verdünnte Schwefelsäure genau in der gleichen Weise auf Chlorkalk einwirkt, wie Salzsäure! — Zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk werden 10 g desselben auf der Handwage abgewogen, hierauf in einer Reibschale mit Wasser angerieben und bis zu 1 Liter mit Wasser verdünnt; 50 ccm der klaren Lösung vermischt man mit der nöthigen Menge Jodkaliumlösung, säuert mit verdünnter Salzsäure an und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-*$S_2O_3Na_2 \cdot 5\,H_2O$* (Natriumthiosulfat): $2\,J + 2\,S_2O_3Na_2 = 2\,JNa + S_4O_6Na_2$.

chlorähnlichem Geruch; beim Schütteln mit Wasser löst sich das Chlorcalcium und Calciumhypochlorit des Chlorkalks auf, während das Calciumhydroxyd theilweise, das Calciumcarbonat vollständig ungelöst bleibt. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure, Cl—OH, frei macht,[1]) die weiter zerfällt in Chlor, Wasser und Sauerstoff: $2\,Cl—OH = Cl_2 + H_2O + O$.[2]) Infolgedessen dient der Chlorkalk zum »Bleichen«, sowie zur »Desinfection« d. h. zum Zerstören der infectiösen Krankheitsstoffe. Der Chlorkalk muss in locker verschlossenen Gefässen an einem dunkeln, kühlen Orte aufbewahrt werden.

Lösliche Fluorverbindungen, wie Fluorammonium, $FlNH_4$, erzeugen in Chlorcalciumlösung einen gallertartigen Niederschlag von **Fluorcalcium,** $CaFl_2$, *Calciumfluorid.* Dasselbe kommt natürlich in grossen Würfeln oder Octaëdern vor, sowie in derben Massen und führt den Namen Flussspath, da es bei Rothgluth leicht schmilzt und deshalb als Flussmittel bei metallurgischen Prozessen schon lange Verwendung findet. Durch Erhitzen oder Insolation wird es stark phosphorescirend. In geringer Menge ist es in Pflanzenaschen, in den Knochen und im Zahnschmelz enthalten.

Kohlensaure Alkalien geben mit Chlorcalciumlösung zunächst einen weissen amorphen Niederschlag von **kohlensaurem Calcium,** CO_3Ca, *Calciumcarbonat* [Calcium carbonicum praecipitatum], welcher Nieder-

---

[1]) Schwache Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure, machen aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure, Cl — OH, frei; in gleicher Weise wirkt stark verdünnte Salpetersäure! — Frischer Chlorkalk entwickelt beim Glühen *Sauerstoff*; ferner liefert eine Chlorkalklösung, welcher eine geringe Menge eines Cobaltsalzes zugesetzt wurde, beim Erwärmen einen gleichmässigen Strom von Sauerstoff. Die Reaction findet eine Erklärung durch folgende Gleichungen: I. $Ca(OCl)_2 + 2\,Co_2O_3 = CaCl_2 + 2\,O_2 + 4\,CoO$; II. $4\,CoO + Ca(OCl)_2 = 2\,Co_2O_3 + CaCl_2$; es reagirt dann das aus dem Cobaltoxydul, CoO, entstandene Cobaltoxyd, Co_2O_3, mit Calciumhypochlorit weiter nach der Gleichung I, u. s. f. Aehnlich wirken geringe Mengen von Mangan-, Kupfer- und Eisensalzen.

[2]) $\begin{matrix} Cl \vdots O \vdots H \\ Cl \vdots O\,H \end{matrix} = Cl_2 + OH_2 + O.$

schlag nach einiger Zeit krystallin wird, und zwar hexagonal-rhomboëdrisch — Form des Kalkspaths — oder auch beim Kochen in kleine Kryställchen sich verwandelt, die aber jetzt rhombisch sind — Form des Arragonits.[1]) In der Natur findet sich das Calciumcarbonat ausser dem rhomboëdrisch krystallisirenden Kalkspath und dem rhombischen Arragonit amorph oder mikrokrystallin als Kalkstein, körnig krystallin als Marmor, amorph oder körnig krystallin in Verbindung mit Magnesiumcarbonat, CO_3Mg, als »Dolomit«, $CO_3Ca \cdot CO_3Mg$, schiefrig als lithographischer Schiefer, amorph und verhältnissmässig sehr rein als Kreide. Letztere baut sich auf aus den Schalen mikroskopischer Seethiere. Ferner ist das Calciumcarbonat ein regelmässiger Bestandtheil des Pflanzen- und Thierkörpers. Die Knochen der Wirbelthiere, der Harn der Pflanzenfresser, viele pathologische Abscheidungen, wie Harnsteine u. s. f. enthalten kohlensauren Kalk. Aus demselben bestehen auch im wesentlichen die Schalen der Eier, der Muscheln, die Korallen und Perlen. Beim Glühen zerfällt der kohlensaure Kalk verhältnissmässig leicht: $CO_3Ca = CaO + CO_2$; cf. pag. 127. In reinem Wasser ist er unlöslich, löst sich aber in Kohlen-

[1]) Es ist interessant, dass man auf so einfache Weise die beiden Krystallformen des dimorphen kohlensauren Kalks — cf. pag. 25, Anm. 1 — künstlich erhalten kann. In der Natur wiederholt sich dasselbe Spiel, indem der kohlensaure Kalk, der sich in »Tropfsteinhöhlen« u. s. f. bei gewöhnlicher Temperatur abscheidet, gleichfalls die Krystallform des Kalkspaths zeigt, während in den »Sprudelsteinen«, welche, wie z. B. in Karlsbad bei höherer Temperatur sich bilden, der rhombische Arragonit vorliegt. — Auf Island findet sich Kalkspath von grosser Reinheit; dieser wird auch isländischer Doppelspath genannt, weil er die Eigenschaft besitzt, das Licht doppelt zu brechen, wobei der eine Strahl — der »ordinäre«, aus gewöhnlichem Licht, der andere Strahl aber — der »extraordinäre«, aus sog. *polarisirtem Licht* besteht; daher wird der Doppelspath zum Hervorbringen polarisirten Lichtes benützt: Nicol'sches Prisma. — Der kohlensaure Kalk, CO_3Ca, ist, wie erwähnt, dimorph; er krystallisirt rhomboëdrisch als Kalkspath und rhombisch als Arragonit. Aehnliche, natürlich vorkommende Carbonate krystallisiren entweder nur hexagonal, wie Magnesit, CO_3Mg, Spatheisenstein, CO_3Fe, Manganspath, CO_3Mn, oder nur rhombisch, wie Witherit, CO_3Ba, Strontianit, CO_3Sr, und Cerussit, CO_3Pb.

dioxydhaltigem Wasser auf zu **doppelt kohlensaurem Calcium,** *primärem Calciumcarbonat,* $(CO_3H)_2Ca$ —: $CO_3Ca + H_2O + CO_2 = (CO_3H)_2Ca$; cf. pag. 49. Aus der Lösung des primären Salzes, $(CO_3H)_2Ca$, entweicht schon an der Luft Kohlendioxyd, weshalb sich Caliumcarbonat daraus wieder abscheidet: $(CO_3H)_2Ca = CO_3Ca + H_2O + CO_2$.[1]) Diese beiden Vorgänge erklären auf einfache Weise die Lösung und Wiederabscheidung des kohlensauren Kalks in der Natur; es entstehen so die Tropfsteine, die Kalktuffe, die Sprudelsteine, etc. — Auch eine mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzte Chlorcalciumlösung lässt beim Kochen alles Calcium als Calciumcarbonat ausfällen.[2])

Schwefelsäure oder lösliche Sulfate bewirken in sehr verdünnten Chlorcalciumlösungen keinen, in etwas concentrirteren einen voluminösen weissen Niederschlag von **schwefelsaurem Calcium,** $SO_4Ca \cdot 2H_2O$, *Calciumsulfat.* Die gleiche Zusammensetzung hat der in der Natur vorkommende Gyps, welcher körnig-krystalline Massen, Gypsstein, Alabaster, oder grosse, durchsichtige monokline Krystalle, Gypsspath, Marienglas bildet, während das wasserfreie schwefelsaure Calcium, SO_4Ca, natürlich in rhombischen Krystallen als Anhydrit vorkommt. Bei 110° verliert der Gyps, $SO_4Ca \cdot 2H_2O$, sein Wasser vollständig: gebrannter Gyps [Calcium sulfuricum ustum]; wird dieser in fein gepulvertem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerührt, so erhärtet er nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, indem sich das wasserfreie Calciumsulfat wieder mit zwei Molekülen Wasser zu Gyps vereinigt. Daher lässt sich der gebrannte Gyps anwenden zur Her-

[1]) Die gleiche Zersetzung erleidet das primäre Calciumcarbonat, $(CO_3H)_2Ca$, beim Kochen seiner Lösung, wobei sich an den Wänden der Gefässe, in welchen das kalkhaltige Wasser gekocht wird, Krusten des Carbonats bilden — Kesselstein, cf. pag. 49, Anm. 1.

[2]) Wird diese Operation bei Gegenwart von Salmiak, $ClNH_4$, ausgeführt, so kann man dadurch Calcium von Magnesium qualitativ trennen, indem der vorhandene Salmiak eine Fällung von Magnesiumhydroxyd durch Ammoniak verhindert! (Siehe auch bei Magnesium.)

stellung von Abgüssen, Figuren, Verbänden, u. s. f. Steigt die Temperatur beim Entwässern des Gypses über 160°, dann erhärtet der Gyps nicht mehr mit Wasser — »todtgebrannter Gyps«; Anhydrit verhält sich analog. In Wasser ist Calciumsulfat schwer löslich; ein Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser; cf. pag. 126. Wasser, welches Gyps gelöst enthält, nennt man permanent hart, da im Gegensatz zu dem im vorübergehend harten Wasser gelösten primären Calciumcarbonat, $(CO_3H)_2Ca$, das beim Kochen als kohlensaurer Kalk, CO_3Ca, niederfällt, der Gyps beim Kochen sich nicht abscheidet; cf. pag. 49 f. Calciumsulfat ist unlöslich in Alkohol.[1]) Durch Erhitzen mit Kohle wird das Calciumsulfat zu **Schwefelcalcium,** CaS, *Calciumsulfid,* eine weisslichgelbe Masse, reducirt.[2])

---

[1]) Die analytisch wichtigste Eigenschaft des schwefelsauren Calciums ist die, dass es beim Kochen mit Sodalösung, CO_3Na_2, vollständig in Carbonat verwandelt wird, und zwar selbst bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien, da letztere auf das gebildete Calciumcarbonat nicht einwirken: $SO_4Ca + CO_3Na_2 = SO_4Na_2 + CO_3Ca$; *Trennung von Baryum,* indem Baryumsulfat, SO_4Ba, unter gleichen Umständen unverändert bleibt!

[2]) Das Calciumsulfid, Calcium sulfuratum, CaS, bildet in Form des *Calciumoxysulfides,* $CaO \cdot 2\,CaS$, den Hauptbestandtheil der in enormen Mengen beim Leblanc-Prozess auftretenden »Sodarückstände« — cf. pag. 94. Schwefelcalcium ist in Wasser schwer löslich und zerfällt beim Behandeln mit Wasser in leicht lösliches Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, neben schwer löslichem Hydroxyd, $CaOH_2$, — $2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$:

$$\begin{matrix} Ca & S + H & OH \\ Ca & S + H & OH \end{matrix} = Ca \begin{matrix} -SH \\ -SH \end{matrix} + Ca \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$$

Die wässerige Lösung des Calciumhydrosulfides wird übrigens beim Kochen zersetzt. Reines Calciumsulfid leuchtet nach der Insolation im Dunkeln, verliert aber diese Eigenschaft durch Feuchtwerden; ebenso verhält sich Strontium- und Baryumsulfid — »Bologneser Leuchtstein«. — Das Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$, *Calciumhydrosulfid,* bildet sich auch beim Reinigen des Leuchtgases im sog. »Gaskalk« — $Ca(OH)_2 + 2\,H_2S = Ca(SH)_2 + 2\,H_2O$:

$$Ca \begin{matrix} OH + H & SH \\ OH + H & SH \end{matrix} = Ca \begin{matrix} -SH \\ -SH \end{matrix} + 2\,OH_2.$$

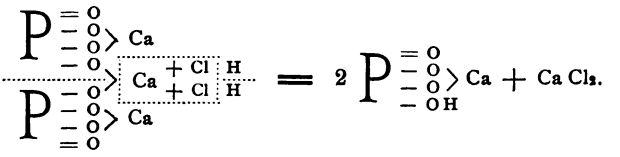
Mit phosphorsaurem Natrium, PO_4Na_2H, entsteht in Calciumsalzlösungen zunächst ein voluminös aufgequollener, weisser Niederschlag von normalem **phosphorsaurem Calcium,** $(PO_4)_2Ca_3$, *tertiärem Calciumphosphat*[1]: $2\,PO_4Na_2H + 3\,CaCl_2 = (PO_4)_2Ca_3 + 4\,NaCl + 2\,HCl$; nach einiger Zeit wird aber der Niederschlag krystallin, indem er sich in **einfach saures phosphorsaures Calcium,** PO_4CaH, *secundäres Calciumphosphat,* verwandelt hat, denn: $(PO_4)_2Ca_3 + 2\,HCl = 2\,PO_4CaH + CaCl_2$.[2]) Das tertiäre Calciumphosphat, $(PO_4)_2Ca_3$, ist die Form, in welcher Phosphor hauptsächlich in der Natur sich vorfindet. Es bildet, amorph und gewöhnlich stark verunreinigt, grosse Lager als Phosphorit, hexagonale Krystalle als Apatit — *Chlorapatit,* $3\,(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaCl_2$ und *Fluorapatit,* $3\,(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaFl_2$. Es ist ferner ein Hauptbestandtheil der Knochen — die Knochenasche enthält durchschnittlich 85 Procent $(PO_4)_2Ca_3$ — der Zähne, der Fischschuppen, der Excremente der

---

Es ist eine graue Masse, die mit Wasser zu einem Brei angerieben, Haare zerstört — »Böttger's Depilatorium« — und zum Entfernen der Wolle von Schaffellen benützt wird. — **Calciumpolysulfide,** CaS_2 bis CaS_6, die sog. »Kalkschwefellebern«, entstehen durch Glühen von Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel als gelblich graue Massen, welche noch Calciumsulfat enthalten. Beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel resultirt eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden, gemengt mit Calciumthiosulfat, S_2O_3Ca. Säuren zersetzen diese Polysulfide unter Abscheidung von Schwefelmilch, Lac sulfuris. Fügt man aber die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen Säuren, so wird Wasserstoffpentasulfid als gelbes Oel abgeschieden; vgl. bei Schwefel.

[1]) Reines tertiäres Calciumphosphat, $(PO_4)_2Ca_3$, erhält man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium, PO_4Na_2H, zu einer ammoniakalischen Calciumsalzlösung als weisse Gallerte, die zu einem weissen amorphen Pulver eintrocknet und in Säuren, selbst in Essigsäure, löslich ist. — Ammoniak allein fällt Calciumsalze nicht.

[2]) Structurchemisch:



fleischfressenden Thiere, daher auch des Guanos und der Coprolithen. Dann ist es regelmässig vorhanden in der Asche von Pflanzen und thierischen Organen. Das tertiäre Calciumphosphat dient technisch zur Gewinnung von Phosphorsäure, Phosphor und Superphosphat[1]) (siehe Phosphor). Das secundäre Calciumphosphat, $PO_4CaH \cdot 2H_2O$, [Calcium phosphoricum], erhält man rein beim Zufügen von Natriumphosphat, PO_4Na_2H, zu einer mit etwas Essigsäure[2]) versetzten Chlorcalciumlösung. Dasselbe findet sich zuweilen im Guano als kleine glänzende Prismen, als mikroskopische Kryställchen häufig in den Harnsteinen und Harnsedimenten.

Bei starkem Glühen von Siliciumdioxyd, SiO_2, mit Calciumcarbonat, CO_3Ca, resultirt eine weisse krystalline Masse von **kieselsaurem Calcium,** SiO_3Ca, *Calciumsilicat,* das in der Natur als Wollastonit vorkommt. Silicate des Calciums finden sich in den meisten kieselsäurehaltigen Gesteinen, ausserdem in jenen Doppelsilicaten, die wir **Glas** nennen. Das Glas selbst ist eine durchsichtige amorphe Masse, undurchdringlich für Flüssigkeiten und Gase; es soll der Einwirkung von Wasser, wie Säuren möglichst Widerstand leisten. Diese Bedingungen erfüllen nun weder die Alkalisilicate für sich, noch die Calciumsilicate;[3]) werden aber beide

---

[1]) Die Anwesenheit von Phosphorsäure im Ackerboden ist unerlässlich für dessen Fruchtbarkeit. Wo Phosphorsäure fehlt, wird sie dem Boden zugeführt, und zwar vortheilhaft durch Düngen mit **Superphosphat,** einem Gemenge von primärem Calciumphosphat, $(PO_4H_2)_2Ca$, mit Gyps, $SO_4Ca \cdot 2H_2O$, denn das Superphosphat enthält wasserlösliche Phosphorsäure in Form des primären Phosphates. Von den drei Calciumphosphaten ist nämlich nur das *primäre Salz*, $(PO_4H_2)_2Ca$, in Wasser löslich, die beiden anderen aber unlöslich. — Ein sehr werthvolles Rohproduct für Calciumphosphat ist ferner die sog. **Thomasschlacke,** welche bei der Entphosphorung des Eisens nach dem Gilchrist-Thomas-Prozess gewonnen wird.

[2]) Das secundäre Calciumphosphat, $PO_4CaH \cdot 2H_2O$, ist in Essigsäure unlöslich.

[3]) Die Silicate der Alkalien sind zwar amorph und durchsichtig; sie lösen sich aber in Wasser und werden von Säuren zersetzt; die Calciumsilicate dagegen sind krystallin, undurchsichtig und in Wasser unlöslich, jedoch gleichfalls durch Säuren zersetzbar.

im richtigen Verhältniss zusammengeschmolzen, so erhält man das gewöhnliche Glas[1]) von den angegebenen Eigenschaften.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, fällt selbst aus sehr verdünnten Calciumsalzlösungen, wie Gypswasser, einen weissen, feinpulverigen Niederschlag von **oxalsaurem Calcium,** $C_2O_4Ca \cdot H_2O$, *Calciumoxalat,* das in organischen Säuren, auch Essig- oder Oxalsäure unlöslich ist und sowohl zur *Erkennung des Calciums* als der Oxalsäure benützt wird.[2])

---

[1]) Das **gewöhnliche Glas,** auch französisches Glas genannt, besteht also aus einem Natriumcalciumsilicat. Es ist härter, aber leichter schmelzbar als das Kaliglas und dient zur Herstellung der gewöhnlichen Glasgefässe, Fensterscheiben und von chemischen Apparaten. — **Böhmisches Glas,** Kali- oder Crownglas, ist ein Kaliumcalciumsilicat, das schwierig schmilzt und der Einwirkung chemischer Agentien vortrefflich widersteht. — **Englisches Krystallglas,** Flintglas und Strass sind Kaliumbleisilicate; sie schmelzen ziemlich leicht, brechen das Licht stark und nehmen beim Schleifen hellen Glanz an. Sie werden daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und für Luxusgegenstände benützt. Der borsäurehaltige Strass findet Verwendung zur Imitation von Edelsteinen. Zusatz von Zinndioxyd und Calciumphosphat verwandelt das Bleiglas in undurchsichtiges Email. — Milchglas erhält man durch einen Zusatz von Knochenasche oder Kryolith. — Hartglas bildet sich beim Eintauchen glühenden Glases in heisses Oel und recht langsamem Abkühlen. — Das ebenfalls viel zu optischen Zwecken benützte Jenenser Glas wird in Jena dargestellt und enthält Zusätze von Borsäure, Phosphorsäure und Fluorverbindungen. — Das gewöhnliche Glas (siehe oben) ist in Folge seiner Herstellung aus weniger reinen Materialien gefärbt, meist grün durch Eisenoxydul. Diese Färbung lässt sich beseitigen, indem man zur Glasschmelze Braunstein, MnO_2, zusetzt; das entstehende Eisenoxyd färbt dann das Glas schwach gelb, welche Färbung aber durch die amethyst-violette des Manganoxydsilicates compensirt wird. Auch andere Metalloxyde ertheilen der Glasschmelze eine charakteristische Färbung; so färbt Cobaltoxyd blau, Chromoxyd grün, Kupferoxyd blaugrün, Kupferoxydul rubinroth, ebenso Goldpurpur, Silberoxyd gelb, Uranoxyd fluorescirend grüngelb.

Zur **Darstellung des Glases** erhitzt man ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Potasche zum Schmelzen; an Stelle der Alkalicarbonate verwendet man häufig ein Gemisch der Sulfate mit Kohle. Bei Bereitung von Bleiglas wird statt des Kalkes Bleiglätte, oder zu feineren Sorten, Bleiweiss resp. Mennige angewandt.

[2]) Verwendet man oxalsaures Ammon, $C_2O_4(NH_4)_2$, als Fällungsmittel, dann ist die Abscheidung des Calciumoxalates quantitativ; zugleich bildet diese Reaction eine quantitative *Trennung*

Das dem Calcium atomanaloge

Strontium

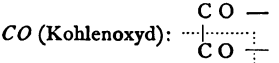
$Sr = 87.3$

kommt in der Natur ziemlich selten vor; namentlich findet man es als Strontianit, CO_3Sr, und als Cölestin, SO_4Sr. Das metallische Strontium wird wie Calcium dargestellt, ist messinggelb und hat das spec. Gew. 2.5.

Das **Strontiumoxyd,** SrO, bildet sich am leichtesten beim Glühen von **salpetersaurem Strontium,** $Sr(NO_3)_2$, *Strontiumnitrat,*[1]) welches durch Auflösen von Strontianit in Salpetersäure erhalten wird. Strontiumoxyd verbindet sich mit Wasser unter starkem Erwärmen zu **Strontiumhydroxyd,**[2]) $Sr(OH)_2$, das in Wasser leichter löslich ist wie Calciumhydroxyd und beim Glühen in Strontiumoxyd und Wasser zerfällt; cf. pag. 127, Anm. 4.

Chlorstrontium, $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$, *Strontiumchlorid,*[3]) durch Auflösen von Strontianit in Salzsäure dargestellt, krystallisirt in hexagonalen Tafeln. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung **schwefelsaures Strontium,**

---

des Kalkes von der Magnesia, da Magnesiumsalze durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak, $ClNH_4$, nicht gefällt werden. Der oxalsaure Kalk zersetzt sich beim Glühen zunächst in *CO_3 Ca* und *CO* (Kohlenoxyd):  $Ca = CO_3Ca + CO$, der gebildete kohlensaure Kalk hierauf bei stärkerem Glühen in Calciumoxyd, CaO, das gewogen wird, und Kohlendioxyd, CO_2.

[1]) Strontiumnitrat ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Ca!* — Strontiumnitrat findet Verwendung in der Feuerwerkerei zur Herstellung des rothen »bengalischen Feuers«.

[2]) Aus einer Strontiumsalzlösung wird auch durch *Barytwasser,* einer wässerigen Lösung von $Ba(OH)_2$, Strontiumhydroxyd gefällt:

$$Sr\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + Ba\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = Sr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Ba\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

$Sr(OH)_2$ krystallisirt mit 8 oder 9 Wasser und ist etwas schwieriger löslich, wie Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$.

[3]) Chlorstrontium ist in absolutem Alkohol löslich; *Trennung von Ba!*

SO_4Sr, *Strontiumsulfat.*[1]) Letzteres ist in Wasser weit schwerer löslich, wie Calciumsulfat. Lösliche Carbonate fällen **kohlensaures Strontium,** CO_3Sr, *Strontiumcarbonat,* als amorphes Pulver; beim Glühen zerfällt es in Strontiumoxyd und Kohlendioxyd; cf. pag. 127, Anm. 2.

Alle Strontiumverbindungen färben, namentlich nach dem Befeuchten mit Salzsäure, die nicht leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners schön carminroth; diese Flamme gibt, wie die Calciumflamme ein charakteristisches Spectrum; *Nachweis des Strontiums.*

Das Element mit höchstem Atom-Gewicht[2]) in den paaren Reihen der II. Gruppe ist das

Baryum.

Ba = 136.7.

In der Natur findet sich das Baryum in grösseren Massen als Schwerspath, SO_4Ba, und Witherit, CO_3Ba. Alle Baryumverbindungen zeichnen sich aus durch ihr hohes spec. Gewicht, was dem Elemente die Bezeichnung Baryum von »βαρὺς« eintrug. Das metallische Baryum, welches durch Elektrolyse von ge-

[1]) Der Niederschlag von Strontiumsulfat entsteht bei sehr starker Verdünnung, so auf Zusatz von Gypswasser, erst nach einiger Zeit; Gypswasser fällt Calciumsalze selbstverständlich nicht, Baryumsalze aber werden, selbst wenn ihre Lösung sehr verdünnt ist, sofort gefällt, und zwar in Folge der vollkommenen Unlöslichkeit des entstehenden Baryumsulfats, SO_4Ba. — Beim Kochen mit einer Lösung von Alkalicarbonaten wird Strontiumsulfat, analog dem Calciumsulfat, auch bei Anwesenheit von Alkalisulfat vollständig in Strontiumcarbonat verwandelt; *Trennung von Ba!* cf. pag. 134, Anm. 1.

[2]) Auch beim Baryum kommt der Einfluss des hohen Atom-Gewichtswerthes zur Geltung, denn das Baryum nähert sich in seinen Eigenschaften und denjenigen mancher seiner Verbindungen sehr den Alkalimetallen: Es geht dies hervor nicht allein aus dem Verhalten der Metalle selbst, cf. pag. 126, Anm. 1, sondern auch aus dem der Hydroxyde, sowie Carbonate, cf. pag. 127, Anm. 2 u. 4; etc. Natürlicherweise nimmt das Strontium und dessen Verbindungen in Folge seines mittleren Atom-Gewichtes = 87.3 im Verhalten eine mittlere Stellung ein zwischen Baryum = 136.7 und Calcium = 39.9 — cf. pag. 126 —, doch so, dass es mehr an das Calcium sich anschliesst; vgl. die folgende Tabelle:

schmolzenem Chlorbaryum erhalten werden kann, ist hellgelb; spec. Gew. 3.6. Es zersetzt Wasser ebenso energisch, wie Natrium; cf. pag. 126, Anm. 1.

Durch Glühen von **salpetersaurem Baryum,** $Ba(NO_3)_2$, *Baryumnitrat,*[1]) entsteht das **Baryumoxyd,** BaO, eine hellgraue amorphe Masse vom spec. Gew. 5.5. Mit Wasser verbindet sich dieses unter starker Erwärmung zu **Baryumhydroxyd,** $Ba(OH)_2$, Aetzbaryt.[2]) In der

		K	Ba	Sr	Ca
Hydroxyde	Löslichkeit in Wasser	Sehr leicht löslich	Löslich	Schwer löslich	Sehr schwer löslich
	Verhalten beim Glühen	Ohne Zersetzung schmelzend	Ohne Zersetzung schmelzend	Schmilzt und verliert das Wasser schwierig	Schmilzt nicht und wird leicht wasserfrei
Carbonate	Verhalten beim Glühen	Beständig	Beständig	Schwer zersetzbar	Leichter zersetzbar
Kieselfluormetalle	Löslichkeit in Wasser	Sehr schwer löslich	Schwer löslich	Löslich	Löslich

Sehr bemerkenswerth ist jedoch die vollständige Unlöslichkeit des Baryumsulfates, SO_4Ba, und Baryumchromates, CrO_4Ba, welche das Baryum auf der anderen Seite scharf von den Alkalimetallen unterscheidet; cf. pag. 125 f. Aber auch hier zeigt sich wieder die mittlere Stellung der Strontiumverbindungen:

		Ba	Sr	Ca
Sulfate	Löslichkeit in Wasser	Unlöslich	Schwer löslich	Merklich löslich
Chromate	Löslichkeit in Wasser	Unlöslich	Ziemlich löslich	Löslich

[1]) Baryumnitrat wird dargestellt durch Lösen von Witherit in Salpetersäure. Es dient in der Feuerwerkerei zur Herstellung des Grünfeuers. — Baryumnitrat ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Ca!*

[2]) Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, wird durch Alkalilaugen, KOH und NaOH, gefällt aus concentrirten Baryumsalzlösungen, nicht aber durch Ammoniak, NH_3, das auf Baryumsalze nicht einwirkt. — Baryumhydroxyd krystallisirt mit 8 Molekülen Wasser, $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$.

Rothglühhitze schmilzt Aetzbaryt unzersetzt, analog den Aetzalkalien, und erstarrt krystallin. Seine wässrige Lösung heisst Barytwasser; sie besitzt stark alkalische Reaction und findet daher in gewissen Fällen Anwendung an Stelle der Alkalilaugen.[1]) Wird Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt, so erhält man eine harte graue Masse von **Baryumsuperoxyd,** BaO_2,[2]) welches bei starkem Glühen wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 — cf. pag. 59 — mit concentrirtem ozonhaltigem Sauerstoff.

Durch Lösen von Witherit in Salzsäure und Krystallisation bildet sich **Chlorbaryum,** $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, *Baryumchlorid,*[3]) grosse rhombische Tafeln. In Wasser ist es leicht löslich, in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch kaum löslich, so dass beide Säuren aus einer concentrirten Chlorbaryumlösung das Salz als solches ausfällen![4])

---

[1]) Das Barytwasser wird z. B. in der Analyse benützt zur *Trennung des Magnesiums von den Alkalien.* Aus einer Lösung von $MgCl_2$, KCl, NaCl, fällt Barytwasser nur $Mg(OH)_2$ aus; das Filtrat von $Mg(OH)_2$ enthält daher KCl und NaCl, neben $BaCl_2$ und überschüssigem Barytwasser, welche letztere durch Fällen mit Schwefelsäure, SO_4H_2, entfernt werden: $BaCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2\,HCl$; $Ba(OH)_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2\,H_2O$.

[2]) Zur Reinigung zerreibt man das käufliche Baryumsuperoxyd mit Wasser zu einem Brei und sättigt mit diesem sehr verdünnte Salzsäure. Aus der Lösung, welche Chlorbaryum neben Wasserstoffsuperoxyd enthält, fällt dann überschüssiges Barytwasser *Baryumsuperoxydhydrat,* $BaO_2 \cdot 8\,H_2O$, in glänzenden Schuppen, die beim Erwärmen leicht Wasser abgeben und das Baryumsuperoxyd als weisses Pulver hinterlassen.

[3]) Im Grossen wird Chlorbaryum gewöhnlich aus Schwerspath dargestellt, indem man denselben durch Glühen mit Kohle zu **Schwefelbaryum,** BaS, *Baryumsulfid,* reducirt und die geglühte Masse mit Wasser auslaugt. Es geht das Baryumsulfid in Lösung — cf. pag. 134, Anm. 2, und zwar als Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2$, und Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, welche mit Salzsäure umgesetzt werden. — Chlorbaryum ist in absolutem Alkohol unlöslich; *Trennung von Sr!*, und Analogie mit Kalium-, Natriumchlorid, die in absolutem Alkohol fast unlöslich sind.

[4]) Die Eigenschaft, dass Chlorbaryum in concentrirter Salzsäure kaum löslich ist, bildet eine weitere Analogie des

Kohlensaure Alkalien, sowie kohlensaures Ammonium[1]) bewirken eine weisse, pulverige Abscheidung von **kohlensaurem Baryum,** CO_3Ba, *Baryumcarbonat.* In der Weissglühhitze schmilzt es und verliert dabei nur wenig Kohlendioxyd; cf. pag. 127, Anm. 2.

Schwefelsäure oder lösliche Sulfate fällen aus Baryumsalzlösungen alles Baryum als weisses, feinpulveriges **schwefelsaures Baryum,** SO_4Ba, *Baryumsulfat,*[2]) welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich[3]) ist. So dargestellt, wird es unter dem Namen Blanc fix oder Permanentweiss als Anstrichfarbe benützt. Das natürliche SO_4Ba, der Schwerspath, hat ein spec. Gew. von 4.6.[4])

Baryums mit den Alkalimetallen, da die Alkalichloride das gleiche Verhalten zeigen, cf. pag. 90. Der Niederschlag, den Salz- oder Salpetersäure in Chlorbaryumlösung hervorruft, unterscheidet sich von einer *SO_4Ba*-Fällung durch seine Löslichkeit in Wasser!

[1]) Die Fällung mit kohlensaurem Ammonium ist nur vollständig bei Zusatz von Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit; vgl. kohlensaures Ammon.

[2]) Beim Kochen mit einer Lösung von Alkalicarbonaten bleibt das Baryumsulfat unverändert, vorausgesetzt, dass in der Flüssigkeit Alkalisulfat vorhanden ist; *Trennung von Ca und Sr!* Es werden nämlich — cf. pag. 134 und 139, Anm. 1 — die Sulfate von Calcium und Strontium unter den gleichen Bedingungen vollständig in Carbonate umgewandelt. Letztere, CO_3Ca und CO_3Sr, löst man, nach völligem Auswaschen, in Salpetersäure, wobei das Baryumsulfat zurückbleibt, und trennt die entstandenen Nitrate, $Ca(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$, vermittelst absolutem Alkohol. — Durch Zusammenschmelzen mit der 6fachen Menge Soda, CO_3Na_2, oder besser Kaliumnatriumcarbonat, CO_3KNa, cf. pag. 76, Anm. 1, lässt sich das schwefelsaure Baryum ebenfalls in Carbonat umsetzen; $SO_4Ba + CO_3KNa = SO_4KNa + CO_3Ba$: **„Aufschliessen".** Die erkaltete Schmelze muss aber fein pulverisirt und dann solange mit heissem Wasser ausgezogen werden, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt, bevor man das »Aufgeschlossene« mit Säuren behandeln darf!

[3]) Chlorbaryum, $BaCl_2$, ist daher das Reagens auf Schwefelsäure, welche damit qualitativ nachgewiesen, sowie quantitativ bestimmt wird, und umgekehrt: *Nachweis der Schwefelsäure und des Baryums.*

[4]) Dem Sulfat, SO_4Ba, entspricht der Zusammensetzung nach das **Chromat,** CrO_4Ba, das als hellgelber Niederschlag auf Zusatz von Alkalichromaten, CrO_4K_2 und $Cr_2O_7K_2$ — vgl. bei Chrom — zu Baryumsalzlösung abgeschieden wird; es ist in Wasser

Phosphorsaures Natrium, PO_4Na_2H, gibt mit Chlorbaryumlösung allein[1]) einen weissen, flockigen Niederschlag von normalem **phosphorsaurem Baryum,** $(PO_4)_2Ba_3$, *tertiärem Baryumphosphat:* $2\,PO_4Na_2H + 3\,BaCl_2 = (PO_4)_2Ba_3 + 4\,NaCl + 2\,HCl$; die freigewordene Salzsäure, HCl, verwandelt aber bald diese flockige Fällung in eine krystalline: $(PO_4)_2Ba_3 + 2\,HCl = 2\,PO_4BaH + BaCl_2$, indem **einfach saures phosphorsaures Baryum,** PO_4BaH, *secundäres Baryumphosphat* gebildet wird.[2]) Beide Baryumphosphate lösen sich in Säuren, selbst in Essigsäure.

---

unlöslich, cf. pag. 140, Anm., in Mineralsäuren aber löslich. Von Alkalichromaten werden übrigens nur ganz concentrirte Strontiumsalzlösungen gefällt, verdünnte Lösungen geben ebensowenig, wie die Calciumsalze mit Alkalichromaten Niederschläge. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salzlösungen von Calcium, Strontium und Baryum gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, $SiFl_6H_2$, mit welcher lediglich die Baryumsalze eine fast vollkommen unlösliche Verbindung, das *Kieselfluorbaryum*, $SiFl_6Ba$, eingehen; Analogie des Baryums mit den Alkalien, vgl. l. c. — Ferner erzeugt oxalsaures Ammonium, $C_2O_4(NH_4)_2$, mit Baryumsalzen einen weissen Niederschlag von **oxalsaurem Baryum,** C_2O_4Ba, *Baryumoxalat;* dasselbe ist in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren, auch in viel Essigsäure löslich.

[1]) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak, NH_3, entsteht selbstverständlich nur tertiäres Baryumphosphat als gequollener Niederschlag, da das Ammoniak die sich bildende Salzsäure neutralisirt: $2\,PO_4Na_2H + 3\,BaCl_2 + 2\,NH_3 = (PO_4)_2Ba_3 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl$.

[2]) Beim Lösen der Niederschläge in möglichst wenig Salpetersäure, NO_3H, bildet sich *primäres Baryumphosphat,* $(PO_4H_2)_2Ba$, neben Baryumnitrat: I. $(PO_4)_2Ba_3 + 4\,NO_3H = (PO_4H_2)_2Ba + 2\,Ba(NO_3)_2$ und II. $2\,PO_4BaH + 2\,NO_3H = (PO_4H_2)_2Ba + Ba(NO_3)_2$. Uebersättigt man diese Lösungen mit Ammoniak, NH_3, so fällt aus beiden tertiäres Baryumphosphat, $(PO_4)_2Ba_3$, aber das Filtrat von I. enthält keine Phosphorsäure, während im Filtrat von II. solche vorhanden ist, denn I. $(PO_4H_2)_2Ba + 2\,Ba(NO_3)_2 + 4\,NH_3 = (PO_4)_2Ba_3 + 4\,NO_3NH_4$, d. h. die Lösung I. enthält Phosphorsäure : Baryum im Verhältniss 2 : 3, also in dem gleichen Verhältniss, wie in $(PO_4)_2Ba_3$, weshalb letzteres Salz gefällt wird, ohne dass Phosphorsäure gelöst bleiben kann; II. $3\,(PO_4H_2)_2Ba + 3\,Ba(NO_3)_2 + 12\,NH_3 = 2\,(PO_4)_2Ba_3 + 2\,PO_4(NH_4)_3 + 6\,NO_3NH_4$, d. h. die Lösung II. enthält Phosphorsäure : Baryum im Verhältniss 6 : 6 resp. 3 : 3; es ist demnach $^1/_3$ Phosphorsäure mehr in Lösung vorhanden, als dem Salze, $(PO_4)_2Ba_3$, entspricht; nothwendigerweise bleibt dann, nach dem Ausfällen mit Ammoniak, dieses eine Drittel Phosphorsäure als Ammoniumphosphat, $PO_4(NH_4)_3$, gelöst.

Alle Wasser- oder Säure-löslichen Baryumverbindungen sind giftig. Nach dem Betupfen mit Salzsäure geben alle Baryumverbindungen eine gelbgrüne Flammenfärbung, die ein charakteristisches Spectrum besitzt: *Nachweis des Baryums.*

Das niedrigste Atom-Gewicht[1]) in den unpaaren Reihen der II. Gruppe hat das

Magnesium.

$Mg = 24.3$.

Es ist in der Natur sehr verbreitet und häufig ein Begleiter des Calciums. Der Dolomit, $CO_3Mg \cdot CO_3Ca$, also eine Verbindung[2]) des Magnesit's CO_3Mg, mit Calciumcarbonat, CO_3Ca, bildet ganze Gebirgszüge. Ferner enthalten die meisten Silicate Magnesium; erwähnt seien Olivin, SiO_4Mg_2, Serpentin, $Si_2O_7Mg_3 \cdot 2H_2O$, Talk, $Si_5O_{14}Mg_4$,[3]) und Meerschaum, $Si_3O_8Mg_2 \cdot 2H_2O$. Ebenso sind gemischte Magnesium-Calcium-Silicate sehr zahlreich; dazu gehören die Augite, die Hornblenden, der Asbest. Fast alle natürlichen Wässer — namentlich Meerwasser — zeigen einen Gehalt an löslichen Magnesiumsalzen, weshalb solche auch in Salzlagern vorkommen. Kieserit, $SO_4Mg \cdot H_2O$, Kainit, $SO_4Mg \cdot SO_4K_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, und Carnallit, $MgCl_2 \cdot ClK \cdot 6H_2O$, finden sich in den Stassfurter Abraumsalzen. Im Pflanzen- und Thierreiche kommt das Magnesium vor als Carbonat, CO_3Mg, und Phosphat, $(PO_4)_2Mg_3$, in den Samen, in den Knochen. Manche Darm- und Harnsteine bestehen aus Ammonium-

---

[1]) In Folge dessen nimmt das Magnesium in der II. Gruppe dieselbe Stellung ein, wie das Natrium in der I. Gruppe; cf. pag. 124.

[2]) Doch entsprechen nicht alle Dolomite der Formel, $CO_3Mg \cdot CO_3Ca$, sondern die dolomitischen Gesteine enthalten manchmal mehr CO_3Mg, öfters aber mehr CO_3Ca, als jene Formel verlangt; die Dolomite können auch als isomorphe Mischungen von CO_3Mg mit CO_3Ca aufgefasst werden. In Rhomboëdern krystallisirt, heisst CO_3Mg, Talkspath.

[3]) Zerriebener Talk, ein weisses, fettig anzufühlendes Pulver, findet Verwendung als Streupulver [Talcum].

magnesiumphosphat, $PO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$, das auch im Guano angetroffen wird.

Dargestellt wird das Magnesium durch Elektrolyse geschmolzenen Chlormagnesiums oder Carnallits.[1]) Es ist ein glänzendes, fast silberweisses Metall vom spec. Gew. 1.75, an der Luft beständig und sehr zähe resp. dehnbar, lässt sich auf Draht, dünne Blättchen verarbeiten und giessen. Gegen 800° schmilzt es und destillirt bei heller Rothgluth. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr intensivem, blendend weissem Licht[2]) zu Magnesiumoxyd, das hierbei glühend wird. Magnesium zersetzt das Wasser, auch in der Siedehitze nur langsam — cf. pag. 124, Anm. 2 —; verdünnte Säuren lösen es leicht unter Wasserstoffentwickelung, Alkalilaugen wirken auf Magnesium nicht ein.

Magnesiumoxyd, MgO, Bittererde, Talkerde, *Magnesia,* erhält man gewöhnlich durch gelindes Erhitzen von Magnesia alba, $4CO_3Mg \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, als ein weisses, sehr lockeres, amorphes Pulver, das in der Medicin verwendet wird, [Magnesia usta]. Die Magnesia fällt die meisten Metalle in Form von Hydroxyden aus ihren Lösungen, sie ist demnach noch eine starke Base, so zwar, dass die wässerige Lösung ihrer Salze neutral reagirt.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, entsteht als voluminöser, weisser Niederschlag beim Zufügen von Alkalien[3]) zu einer Magnesiumsalzlösung: $SO_4Mg + 2NaOH = SO_4Na_2 + Mg(OH)_2$. In Wasser ist es kaum, immerhin aber derart löslich, dass es feuchtes Lakmuspapier blau färbt. Trocken bildet es ein weisses amorphes Pulver, das sich schon bei schwachem Glühen zersetzt: $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$; cf. l. c.

---

[1]) Früher erhielt man das Magnesium durch Erhitzen von Magnesiumnatriumchlorid, $MgCl_2 \cdot ClNa$, mit metallischem Natrium: $MgCl_2 \cdot ClNa + 2Na = Mg + 3NaCl$.

[2]) Das Magnesiumlicht ist reich an chemisch wirksamen Strahlen, weshalb es zum Photographiren in dunkeln Räumen benützt wird. Ferner sind »Magnesiumfackeln« in Gebrauch.

[3]) Auch Ammoniak fällt aus Magnesiumsalzlösungen Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, aus, jedoch bleibt dabei stets ein Theil des Magnesiumsalzes in Form von Ammonium-

Das gewöhnlichste Magnesiumsalz ist das **schwefelsaure Magnesium,** $SO_4Mg \cdot 7\,H_2O$, *Magnesiumsulfat,*

---

magnesiumdoppelsalzen gelöst, da die letzteren durch Ammoniak nicht zersetzt werden; cf. pag. 108, Anm. 2. Die Menge des ausfallenden Magnesiumhydroxydes ist abhängig von der Zusammensetzung des sich bildenden Doppelsalzes. So fällt aus Magnesiumsulfatlösung die Hälfte:

$$\begin{array}{l} Mg\ SO_4 \\ Mg\ SO_4 \begin{array}{l} + NH_4 - OH \\ + NH_4 - OH \end{array} \end{array} = \underset{\text{Lösung}}{Mg\,SO_4 \cdot SO_4(NH_4)_2} + \underset{\text{Niederschlag}}{Mg \begin{array}{l} - OH \\ - OH \end{array}};$$

$SO_4Mg \cdot SO_4(NH_4)_2$ krystallisirt mit 6 Wasser monoklin und gehört zur Reihe der »Vitrioldoppelsalze«; cf. l. c.; aus **Chlormagnesium,** $MgCl_2$, *Magnesiumchlorid*, fällt dagegen nur ein Drittel:

$$\begin{array}{l} Mg\ Cl_2 \\ Mg\ Cl_2 \\ Mg \begin{array}{l} - Cl + NH_4 - OH \\ - Cl + NH_4 - OH \end{array} \end{array} = \underset{\text{Lösung}}{2\,MgCl_2 \cdot ClNH_4} + \underset{\text{Niederschlag}}{Mg \begin{array}{l} - OH \\ - OH \end{array}};$$

auch $MgCl_2 \cdot ClNH_4$ krystallisirt mit 6 Wasser, aber rhombisch. Diese beiden Salze, $SO_4Mg \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MgCl_2 \cdot ClNH_4 \cdot 6\,H_2O$, sind vorhanden in der ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung, der sog. »*Magnesiamixtur*«, die man erhält durch Vermischen einer Lösung von Magnesiumsulfat und Salmiak mit Ammoniak. Daraus folgt ferner, dass eine genügend saure oder mit Ammonsalz versetzte Magnesiumsalzlösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. — Das Ammoniummagnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot ClNH_4 \cdot 6\,H_2O$, dient ausserdem zur *Darstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid*, $MgCl_2$, welches beim Erhitzen des Doppelsalzes auf ca. 460° resultirt; zu demselben Zweck kann man ein Gemenge von Magnesia alba mit Salmiak in einem Tiegel schmelzen. Das wasserfreie Magnesiumchlorid bildet eine blättrig krystalline Masse, die bei 708° schmilzt und bei starker Rothgluth unzersetzt destillirt; an der Luft zerfliesst es, löst sich, wie auch das **salpetersaure Magnesium,** $(NO_3)_2Mg$, *Magnesiumnitrat*, in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt *$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$*, das beim Erhitzen schmilzt, sodann Wasser und Salzsäure verliert und beim Glühen auf Kohle in Magnesiumoxyd verwandelt wird. Die Flüchtigkeit des wasserfreien Magnesiumchlorides, sowie die Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Salzes beim Erhitzen sind Eigenschaften, die das Magnesiumchlorid dem Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, an die Seite stellen; es zeigt dies deutlich, wie das Magnesium den Uebergang bildet von den alkalischen Erden zu den eigentlichen Erden; vgl. bei Aluminium.

Bittersalz [Magnesium sulfuricum].[1]) Es findet sich in den sog. Bitterwässern und wird im Grossen aus den Salzmutterlaugen, aus Magnesit oder Dolomit gewonnen. Es besitzt einen salzig bitteren Geschmack und löst sich bei 0° in zwei Theilen Wasser. Der natürlich vorkommende Kieserit, $SO_4Mg \cdot H_2O$, löst sich nur in 400 Theilen Wasser, geht aber beim Kochen mit Wasser allmählich in Lösung und krystallisirt dann mit 7 Molekülen[2]) Wasser aus.

In Magnesiumsalzlösungen erzeugen kohlensaure Alkalien einen weissen, voluminösen Niederschlag von **basisch-kohlensaurem Magnesium,** $4CO_3Mg \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, *basischem Magnesiumcarbonat* [Magnesium carbonicum, Magnesia alba].[3]) Es ist ein lockeres weisses Pulver, das beim Erhitzen leicht Wasser und Kohlendioxyd abgibt und dadurch in Magnesiumoxyd, MgO, übergeht; siehe oben. In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich die Magnesia alba zu doppeltkohlensaurem Magnesium, *Magnesium-*

[1]) Bei 100° verliert das Bittersalz fünf Moleküle Wasser, man erhält $SO_4Mg \cdot 2H_2O$, [Magnesium sulfuricum siccum], bei 150° hinterbleibt $SO_4Mg \cdot H_2O$, und erst über 200° wird das Salz wasserfrei; das letzte Molekül Wasser ist daher fester gebunden: Constitutionswasser. Erhitzt man das wasserfreie Salz auf Kohle im heftigen Reductionsfeuer, dann bleibt Magnesiumoxyd, MgO, zurück, welches, mit »Cobaltsolution« befeuchtet und nochmals geglüht, eine röthliche Masse liefert: *Nachweis von Magnesium.*

[2]) Bei 70° krystallisirt aus der wässerigen Lösung $SO_4Mg \cdot 6H_2O$, bei 0° aber $SO_4Mg \cdot 12H_2O$.

[3]) Durch Fällung lässt sich also das dem Magnesit, CO_3Mg, entsprechende normale Carbonat nicht darstellen. Man erhält aber $CO_3Mg \cdot 3H_2O$, wenn man eine Lösung der Magnesia alba in kohlensäurehaltigem Wasser an der Luft stehen lässt. — Magnesit ist isomorph mit Kalkspath; cf. pag. 132, Anm. 1. Durch kohlensaures Ammonium werden verdünnte Magnesiumsalzlösungen in der Kälte nicht gefällt, wohl aber beim Erwärmen. Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammon in Ammoniak, Schaffgottsche Lösung, fällt dagegen schon in der Kälte alles Magnesium als $CO_3Mg \cdot CO_3(NH_4)_2 \cdot 4H_2O$; *Trennung der Magnesia von den Alkalien.* Auch durch Eindampfen mit gelbem Quecksilberoxyd, HgO, und Verglühen lässt sich die Magnesia von den Alkalien quantitativ trennen, indem hierbei vorhandenes Chlormagnesium in Magnesiumoxyd, MgO, übergeführt wird, Chlorkalium und Chlornatrium aber unverändert bleiben.

bicarbonat, $(CO_3H)_2Mg$, und wird beim Kochen daraus wieder abgeschieden.

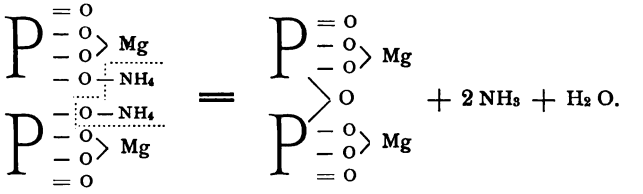
Phosphorsaures Natrium, PO_4Na_2H, gibt nur mit sehr concentrirten Magnesiumsalzlösungen sofort einen Niederschlag von normalem phosphorsaurem Magnesium, *tertiärem Magnesiumphosphat*, $(PO_4)_2Mg_3$. Bei Gegenwart von Ammoniumsalz und freiem Ammoniak fällt dagegen alles Magnesium als weisses, krystallines[1]) **phosphorsaures Ammoniummagnesium**, $PO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$, *Ammoniummagnesiumphosphat*. Diese krystalline Fällung dient zum *Nachweis des Magnesiums und der Phosphorsäure*.[2])

Wie bereits pag. 69 und 125 erwähnt, kommen die Schwermetalle[3]) Zink, Cadmium, Quecksilber dem Leichtmetall Magnesium in ihren Eigenschaften näher,

---

[1]) $PO_4Na_2H + SO_4Mg + NH_3 = PO_4MgNH_4 + SO_4Na_2$. — Der Niederschlag ist zunächst voluminös, wird aber rasch dichter und krystallin. In sehr verdünnten Lösungen bildet er sich erst nach einiger Zeit, namentlich beim Reiben der inneren Gefässwand mit einem Glasstab.

[2]) In ammoniakhaltigem Wasser ist das Ammoniummagnesiumphosphat vollkommen unlöslich, weshalb man bei der quantitativen Bestimmung des Magnesiums resp. der Phosphorsäure mit verdünntem Ammoniakwasser auswäscht. Durch Glühen geht das Ammoniummagnesiumphosphat über in **pyrophosphorsaures Magnesium**, $P_2O_7Mg_2$, *Magnesiumpyrophosphat*, welches zur Wägung gebracht wird — $2\,PO_4MgNH_4 \cdot 6\,H_2O = P_2O_7Mg_2 + 2\,NH_3 + 13\,H_2O$, oder structurchemisch:



Ammoniummagnesiumphosphat krystallisirt in quadratischen Prismen und ist isomorph mit Ammoniummagnesiumarsenat, $AsO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$.

[3]) Analog dem Kupfer, Silber, Gold geben auch die Schwermetalle Zink, Cadmium, Quecksilber in Wasser unlösliche Sulfide, wogegen die Schwefelverbindungen des Magnesiums und Berylliums, wie die des Natriums in Wasser sich auflösen.

als dies in der I. Gruppe bei dem Kupfer, Silber, Gold, resp. Natrium der Fall ist. Es geht das schon aus dem Verhalten der Metalle gegen kochendes Wasser hervor.[1]) Ausserdem sind die Doppelsulfate, $SO_4Mg \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$, $SO_4Zn \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$, $SO_4Cd \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$, $SO_4Hg \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$ isomorph; cf. pag. 25 f. In Bezug auf die drei Metalle selbst ist noch bemerkenswerth ihre leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, welche von Zink zu Cadmium zu Quecksilber in ganz analoger Weise zunimmt, wie in der »Kalium-Reihe«.[2])

---

[1]) Denn Magnesium zersetzt kochendes Wasser nur schwierig — cf. pag. 124, Anm. 2 — und Zink, Cadmium, Quecksilber wirken auf Wasser in der Siedehitze gar nicht ein. — Ferner sind die Hydroxyde von Zink und Cadmium in Wasser unlöslich, beim Erhitzen, wie das Magnesiumhydroxyd leicht zersetzbar in Metalloxyd und Wasser, während das Quecksilber überhaupt kein Hydroxyd bildet. Analog dem Magnesiumcarbonat zerfallen auch die Carbonate des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers bei erhöhter Temperatur leicht etc. Die Sulfate des Zinks und Cadmiums sind wie das Magnesiumsulfat in Wasser leicht löslich; allerdings macht das unlösliche schwefelsaure Quecksilberoxyd hiervon eine Ausnahme, indem eben das Quecksilber als »Element mit höchstem Atom-Gewicht« in gewisser Beziehung Abweichungen vom specifischen Charakter der »Magnesium-Reihe« aufweist; cf. pag. 119, Anm. 3. Um so interessanter ist es, dass das Doppelsulfat, $SO_4Hg \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$, in Zusammensetzung und Krystallform mit den andern Doppelsulfaten der Reihe übereinstimmt; siehe oben.

[2])

	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt	62.5°	38.5°	26.5°
Siedepunkt	667°	Unter Rothgluth	270°

	Zn	Cd	Hg
Schmelzpunkt	433°	315°	—39.4°
Siedepunkt	1040°	860°	357.25°

Was nun das

Zink

$Zn = 65.2$

anbetrifft, so findet sich dasselbe in der Natur nur in Form von Erzen. Die wichtigsten sind der edle Galmei, Zinkspath, CO_3Zn, der gewöhnliche Galmei, ein Gemenge von Kieselzinkerz, $SiO_4Zn_2 \cdot H_2O$, mit dem vorigen, und die Zinkblende, ZnS.

Zur Darstellung des metallischen Zinks werden die an der Luft gerösteten Erze mit Kohle gemengt in thönernen Muffeln oder Röhren erhitzt: $ZnO + C = Zn + CO$, wobei das freigewordene Zink überdestillirt. In den noch kühlen Vorlagen verdichtet sich der Zinkdampf anfangs zu einem grauen Pulver, Zinkstaub,[1]) bald aber, wenn die Vorlagen heiss genug sind, fliessen die sich bildenden Zinktropfen zu einer geschmolzenen Masse zusammen.

Das metallische Zink ist bläulichweiss, spröde, besitzt grob-krystallinen Bruch und ein spec. Gew. von 7.2. Bei 100 bis 150° wird es geschmeidig, so dass es zu Blech gewalzt resp. zu Draht ausgezogen werden kann, bei 200° wird es wieder spröde und lässt sich dann leicht pulverisiren. Es schmilzt bei 433° und destillirt[2]) bei 1040°. An feuchter Luft bedeckt sich das Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Carbonat, welche das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt.[3]) Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das

---

[1]) Der Zinkstaub enthält sowohl Zinkoxyd, als Zinkhydroxyd; man benützt denselben in den Laboratorien als stark wirkendes Reductionsmittel.

[2]) Der Zinkdampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit intensiver, bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd! Sein Molekulargewicht beträgt 65.2, wesshalb das Zink-Molekül nur aus einem Atom besteht.

[3]) Daher findet das Zink ausgedehnte Verwendung in Form von Zinkblech (Dachdeckungen, Dachrinnen), ferner zum Guss von Statuen und architektonischen Zierathen und zum Verzinken von Eisen — galvanisirtes Eisen (Telegraphendrähte, Drahtgitter). Ausserdem bildet das Zink einen Bestandtheil vieler Legirungen, wie Messing, Neusilber, worüber schon beim Kupfer, pag. 101, Anm. 1, berichtet wurde.

Zink unter Wasserstoffentwickelung, und zwar um so leichter, je unreiner es ist.[1])

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen bildet sich Zinksulfat, SO_4Zn, neben Schwefeldioxyd, SO_2, und Wasser: $Zn + 2\,SO_4H_2 = SO_4Zn + SO_2 + 2\,H_2O$.[2])

Verdünnte, kalte Salpetersäure löst das Zink ohne Gasentwickelung unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrat, NO_3NH_4,[3]) concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung von Oxyden des Stick-

---

[1]) Die Reaction zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure wurde bereits pag. 41, Anm. 1, erklärt. Es ist nun bei Salzsäure und Zink der Reactionsverlauf ganz der gleiche:

I. $\boxed{Zn + O}H_2 = ZnO + H_2$; II. $ZnO + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2O$.

Denn ebenso wenig, wie concentrirte Schwefelsäure, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nach G. Gore **trockener flüssiger Chlorwasserstoff** auf Zink ein! Also auch in diesem Falle haben wir es mit einer elektrolytischen Zersetzung des Wassers zu thun, welche durch die Anwesenheit der Salzsäure begünstigt wird — die Säure macht das Wasser leitend und bewirkt, dass das Metall stets eine blanke Oberfläche besitzt; ausserdem löst sich Zink in Salzsäure sehr viel leichter, wenn es fremde Metalle beigemengt enthält, die dann mit dem Zink eine galvanische Kette bilden. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass die Beobachtung Gore's obige Beweisführung gestattet, indem hierdurch gezeigt werden konnte, dass im Verhalten der Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren gegen Zink kein Unterschied obwaltet; F. W. S.

[2]) Die Reaction beruht, wie schon beim Kupfer, pag. 102, Anm. 2, gezeigt wurde, auf einer Dissociation der Schwefelsäure:

I. $S\begin{matrix} =O \\ =O \\ -OH \\ -OH \\ +Zn \end{matrix} = S\begin{matrix} =O \\ =O \end{matrix} + ZnO + H_2O$;

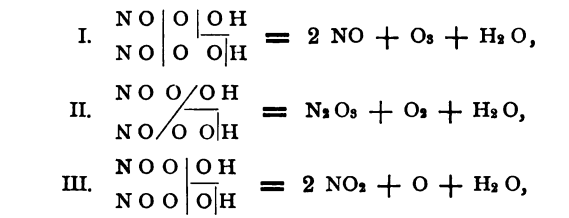
II. $Zn\,\boxed{O + H_2}\,SO_4 = ZnSO_4 + H_2$.

[3]) Kalte, verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Zink, wie verdünnte Salz- oder Schwefelsäure: I. $\boxed{Zn + O}H_2 = ZnO + H_2$; II. $ZnO + 2\,NO_3H = Zn(NO_3)_2 + H_2O$. Nur wird hier der Wasserstoff nicht in Freiheit gesetzt, da er in statu nascendi sofort die Salpetersäure reducirt zu Ammoniak: III. $NO_3H + 4\,H_2 = NH_3 + 3\,H_2O$, wodurch auch die Bildung von Ammoniumnitrat — IV. $NO_3H + NH_3 = NO_3NH_4$ — ihre Erklärung findet; man erhält daher die Gleichung: $4\,Zn + 10\,NO_3H = 4\,Zn(NO_3)_2 + NO_3NH_4 + 3\,H_2O$.

stoffs[1]) zu Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2$. In Alkalilaugen löst sich das Zink ebenfalls beim Erwärmen, und zwar unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Alkalizinkat, $Zn(OR)_2$.[2]) Aus den Salzlösungen von Kupfer, Silber, Gold, Platin, Zinn, Blei u. s. w. scheidet das Zink die Metalle, manchesmal schwammförmig, ab. Compactes Zink zersetzt Wasser nur bei Rothgluth, Zinkstaub wirkt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Wasser ein. An der Luft erhitzt, verbrennt das Zink mit blendend bläulich weissem Lichte zu **Zinkoxyd,** ZnO, Zincum oxydatum crudum, Flores Zinci; dieses wird, da es so dargestellt eine weisse, voluminöse, flockige Masse bildet, auch Lana philosophica genannt. Ferner erhält man reines Zinkoxyd durch Glühen von gefälltem basischem Zinkcarbonat, [Zincum oxydatum]. Beim Erhitzen nimmt es eine schön citronengelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet.[3]) Es dient unter dem Namen

---

[1]) Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Zink ist gleichfalls eine Folge von Dissociation der Säure, cf. pag. 103, Anm. 1. Da aber die Dissociation der Salpetersäure, NO_3H, nach folgenden Schema's:



stattfinden kann, so werden je nach den Versuchsbedingungen entwickelt: I. Stickstoffoxyd, NO — : $3\,Zn + 8\,NO_3H = 3\,Zn(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$; II. Stickstofftrioxyd, N_2O_3 — : $2\,Zn + 6\,NO_3H = 2\,Zn(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3\,H_2O$; III. Stickstoffperoxyd, NO_2 — : $Zn + 4\,NO_3H = Zn(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$.

[2]) Indem die Reaction durch Zufügen von Eisenfeile befördert wird, wodurch sich eine galvanische Kette Eisen-Zink bildet, verläuft dieselbe derart: $\overline{|Zn + O|}H_2 = ZnO + H_2$; $ZnO + 2\,NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2O$.

[3]) Wird Zinkoxyd mit »Cobaltsolution« befeuchtet und geglüht, so entsteht eine grüne Masse: Rinmann's Grün, »grüner Zinnober«;

Zinkweiss als Malerfarbe und ist der Hauptbestandtheil des Pulvers der »Mineralplomben«.

Aus Zinksalzlösungen[1]) fällen Alkalilaugen[2]) einen weissen, voluminösen Niederschlag von **Zinkhydroxyd,** $Zn(OH)_2$, leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu *Zinkaten,* $Zn(OR)_2$.[3]) Zinkhydroxyd zerfällt beim Erhitzen: $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$.

Von den Salzen seien erwähnt das **Chlorzink,** $ZnCl_2$, *Zinkchlorid* [Zincum chloratum]; es ist eine weisse, ätzende, an der Luft zerfliessliche Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol; es wird erhalten durch Auflösen von Zink in Salzsäure und vorsichtiges Eindunsten der Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es und kommt deshalb auch in Stangenform in den Handel; es destillirt gegen

---

sehr charakteristisch für Zink! Rinmann's Grün, $ZnO \cdot CoO$, ist Cobaltozinkat, $Zn{=}\overset{O}{\underset{O}{>}}Co$. — In der Natur kommt das Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, welches durch Manganoxyd roth gefärbt ist.

[1]) Dieselben reagiren sauer, da das Zinkoxyd eine nur sehr schwache Base vorstellt. Die Zinksalze selbst sind weiss, meist in Wasser löslich, sie schmecken unangenehm metallisch zusammenziehend und wirken giftig, brechenerregend, worauf bei ihrem Gebrauch zu achten ist!

[2]) Auch Ammoniak, NH_3, fällt, in geringer Menge zugesetzt, Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, jedoch der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt vollkommene Lösung (Unterschied von Magnesiumsalzen); cf. pag. 109, Anm. 2. Mit Zinksulfat entsteht das Additionsproduct, $SO_4Zn \cdot 4NH_3 \cdot 4H_2O$, mit Zinkchlorid die Additionsproducte, $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. — Saure oder mit Ammonsalzen versetzte Zinksalzlösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt.

[3]) Z. B.

$$Zn\begin{matrix}-O\,H+HO\,Na\\-O\,H+HO\,Na\end{matrix} = \underset{\text{Natriumzinkat}}{Zn\begin{matrix}-ONa\\-ONa\end{matrix}} + 2\,H_2O.$$

Das Zinkoxyd resp. Zinkhydroxyd ist nämlich eine so schwache Base, dass es gegenüber starken Basen, wie NaOH oder KOH, die Rolle einer schwachen Säure spielt. Die concentrirte Lösung von Natriumzinkat, $Zn(ONa)_2$, ist beim Kochen beständig; aus der Zinkatlösung fällt Schwefelwasserstoff, H_2S, weisses Schwefelzink, ZnS, und Kohlendioxyd, CO_2, basisches Zinkcarbonat (siehe oben).

680°. Dann das **schwefelsaure Zink,** $SO_4Zn \cdot 7\,H_2O$, *Zinksulfat,* Zink- oder weisser Vitriol [Zincum sulfuricum], durchsichtige rhombische mit Magnesiumsulfat, $SO_4Mg \cdot 7\,H_2O$, isomorphe Prismen, welche in zwei Drittheilen Wasser sich lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. Man stellt den Zinkvitriol dar durch Krystallisation der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, und verwendet ihn in der Medicin und Färberei.

Alkalicarbonate[1]) fällen in der Siedehitze und bei Abwesenheit von Ammonsalzen alles Zink als unlösliches, weisses **basisch kohlensaures Zink,** *basisches Zinkcarbonat,*[2]) dessen Zusammensetzung abhängig ist von der Temperatur, sowie Concentration der verwendeten Lösung; je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung, desto basischer ist das Salz; man kennt $ZnCO_3 \cdot 2\,Zn(OH)_2$, $2\,ZnCO_3 \cdot 3\,Zn(OH)_2$, u. s. w.

Schwefelzink, ZnS, *Zinksulfid* entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium, $(NH_4)_2S_5$, zu Zinksalzlösungen als schleimiger, schwer filtrirbarer, weisser Niederschlag; *wichtige Reaction auf Zink.* Das Zinksulfid ist unlöslich in ätzenden Alkalien, Schwefelalkalien, in Essigsäure, Citronensäure, etc., löslich dagegen in Mineralsäuren.[3]) Durch Abdampfen mit ammoniakalischem

---

[1]) Ammoncarbonat fällt gleichfalls basisches Zinkcarbonat, welches jedoch im Ueberschuss von Ammoncarbonat sich leicht auflöst.

[2]) Das normale Zinkcarbonat, CO_3Zn, findet sich in der Natur als Edelgalmei und kann wasserhaltig durch Fällen mit primärem Kaliumcarbonat, CO_3KH, dargestellt werden.

[3]) Da Schwefelzink in Mineralsäuren löslich ist, wird es aus Lösungen, die freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff nicht abgeschieden. Demnach gehört das Zink zu den Schwefelammonmetallen; die Löslichkeit des Schwefelzinks in verdünnter Salzsäure unterscheidet dasselbe von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Das Schwefelzink ist aber ferner unlöslich in gewissen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Citronensäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure, vorausgesetzt, dass deren Lösung nicht zu concentrirt zur Verwendung gelangt. Es kann daher aus Zinksalzlösungen, welchen man Alkalisalze dieser Säuren zugesetzt hat, das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Speciell wichtig ist die Fällung des Schwefelzinks aus essigsaurer Lösung, wodurch sich

Quecksilbercyanid und Verglühen des Rückstandes wird das Schwefelzink quantitativ umgewandelt in Zinkoxyd.

Alle Zinkverbindungen liefern, für sich oder mit Soda auf Kohle erhitzt, einen nicht flüchtigen, in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag von Zinkoxyd, ohne Metallkorn;[1]) *Nachweis des Zinks.*

In der »Magnesium-Reihe« folgt auf Zink das

Cadmium.

Cd = 111.8.

Cadmium ist im Galmei,[2]) wie in der Zinkblende ein steter Begleiter des Zinks und findet sich, wenn auch selten, als Greenockit, CdS. Da es sich leichter verflüchtigt als Zink, so geht es in die ersten Antheile der Zink-Destillation, aus welchen es auf einfache Weise für sich abgeschieden werden kann. Es ist ein weisses, glänzendes, sehr geschmeidiges und zähes Metall[3]) vom Schmelzp. 315° und Siedep. 860°.[4]) Gegen Säuren verhält sich Cadmium analog dem Zink — cf. pag. 150 ff. — und zwar resultiren bei diesen Reactionen die Cadmiumsalze.[5]) Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das

---

das Zink unterscheidet von Mangan. Das mit Hülfe von Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelzink ist ein schön weisses, leicht filtrirbares Pulver.

[1]) Ferner lassen sich die Zinkverbindungen auf trockenem Weg noch daran erkennen, dass sie beim Glühen mit »Cobaltsolution« das Rinmann'sche Grün geben; cf. pag. 152, Anm. 3.

[2]) Der schlesische Galmei enthält oft bis zu 5 Procent Cadmium.

[3]) Die Legirungen des Cadmiums sind ausgezeichnet durch einen niedrigen Schmelzpunkt. So schmilzt das Wood'sche Metall, eine Legirung von 4 Wismuth, 1 Cadmium, 1 Zinn und 2 Blei, schon bei 65°. — Cadmiumamalgam wird benützt als »Zahnplombe«.

[4]) Das Molekulargewicht des Cadmiumdampfes beweist, dass das Cadmium-Molekül, ebenso wie das Zink-Molekül, nur aus einem Atom besteht.

[5]) Die Cadmiumsalze sind meist farblos und wasserlöslich. Ihre wässerige Lösung reagirt schwach sauer und besitzt einen widerlich metallischen Geschmack. Auffallender Weise hat das krystallisirte **schwefelsaure Cadmium,** *Cadmiumsulfat,* die Formel $3\,SO_4Cd \cdot 8\,H_2O$, bildet aber trotzdem das Doppelsulfat, $SO_4Cd \cdot SO_4K_2 \cdot 6\,H_2O$, monokline Prismen; cf. pag. 149.

Cadmium mit braunem Rauch zu **Cadmiumoxyd,** CdO, ein mikrokrystallines, braunschwarzes Pulver (aus dem Nitrat), resp. ein braunes amorphes Pulver (aus dem Carbonat oder Hydroxyd).

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, entsteht als weisser Niederschlag durch Fällen von Cadmiumsalzen mit Alkalien.[1]) Beim Glühen zersetzt es sich leicht: $Cd(OH)_2 = CdO + H_2O$.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Cadmiumsalzlösungen gelbes **Schwefelcadmium,** CdS, *Cadmiumsulfid,* unlöslich in verdünnten Säuren, Schwefelalkalien[2]) und Cyankalium.[3]) Dasselbe dient unter dem Namen »Cadmiumgelb« als Malerfarbe.

Alle Cadmiumverbindungen geben, mit Soda auf Kohle geglüht, einen braunrothen Beschlag von Cadmiumoxyd, ohne Metallkorn; *Nachweis des Cadmiums.*

Die »Magnesium-Reihe« schliesst ab mit dem

Quecksilber.

$Hg = 199.7$.

In der Natur findet sich das Quecksilber, [Hydrargyrum], öfters gediegen, in Form kleiner Tröpfchen in das Muttergestein eingesprengt, hauptsächlich aber als Zinnober, HgS, der auch in gewissen Fahlerzen vor-

---

[1]) Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, ist unlöslich in Alkalilaugen; Unterschied von Zink! — Gegen Ammoniak, NH_3, verhalten sich die Cadmiumsalze, wie die Zinksalze; cf. pag. 153, Anm. 2. — Alkalicarbonate fällen aus Cadmiumsalzen in der Kälte nahezu normales, in der Hitze aber basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung, welche Niederschläge sowohl in Alkali-, als auch Ammoncarbonat unlöslich sind.

[2]) Die Unlöslichkeit des gelben Schwefelcadmiums, CdS, dessen Fällung durch Schwefelwasserstoff *für Cadmium sehr charakteristisch* ist, in gelbem Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns, seine Löslichkeit in warmer, verdünnter Salpetersäure von Schwefelquecksilber, HgS.

[3]) Auf der Unlöslichkeit des Schwefelcadmiums, CdS, in Cyankalium, CNK, beruht *die Trennung des Cadmiums von Kupfer;* cf. pag. 105, Anm. 2.

kommt.[1]) Die Gewinnung des Quecksilbers ist eine sehr einfache, sie geschieht entweder durch Rösten des Zinnobers: $HgS + O_2 = Hg + SO_2$, oder durch Destillation des Zinnobers mit Eisen resp. Kalk: $HgS + Fe = FeS + Hg$, resp. $4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4$; die entweichenden Quecksilber-Dämpfe werden in Kammern verdichtet.[2]) Dieses Element ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige[3]) Metall, daher auch die Benennungen *Quecksilber, Hydrargyrum, Mercurius vivus.* Es ist silberweiss, hat bei 8° das spec. Gew. 13.59, erstarrt bei −39.4°, verdampft merklich schon bei mittlerer Temperatur, siedet bei 357.25°. Sein farbloser Dampf besitzt das Molekulargewicht 199.7; demnach besteht das Quecksilber-Molekül, gleich dem Cadmium- und Zink-Molekül, nur aus einem Atom. Die Quecksilberdämpfe wirken sehr giftig, ebenso sind die löslichen Quecksilbersalze starke Gifte.[4]) Wie die meisten Metalle, sieht auch das Quecksilber in fein vertheiltem Zustande grau aus, wesshalb die officinelle Verreibung von 1 Theil *Hg* mit 2 Theilen Fett — Unguentum Hydrargyri cinereum, Unguentum Neapolitanum, eine graue Farbe besitzt.

Das Quecksilber löst viele Metalle zu Legirungen, welche man »Amalgame« nennt; theilweise bilden sich dieselben unter Temperaturerniedrigung, wie beim Lösen von Zinn in Quecksilber, andererseits verbinden sich die Alkalimetalle mit Quecksilber unter Feuererscheinung. Die an Quecksilber reichen Amalgame sind gewöhnlich

[1]) Hauptfundorte für Quecksilber sind die Rheinpfalz, Almaden, Idria, Mexico, Peru, Japan und China.

[2]) Um das käufliche Quecksilber zu reinigen, lässt man es Tropfen für Tropfen eine lange Schicht verdünnter Salpetersäure passiren, destillirt es dann und presst es durch Gemsleder.

[3]) Schon hiedurch documentirt das Quecksilber in der »Magnesium-Reihe« seine Stellung als »Element mit höchstem Atom-Gewicht«. Dies findet noch weiter darin einen Ausdruck, dass das Quecksilber ausser dem für die II. Gruppe charakteristischen Oxyde, $\overset{II}{R}O$, und dessen Salze noch Verbindungen zu bilden vermag, in welchem es einwerthig — Oxydform, $\overset{I}{R_2}O$, — auftritt, obwohl sonst kein Element der II. Gruppe ein derartiges Verhalten zeigt; cf. pag. 149, Anm. 1.

[4]) Vgl. über »Gifte« das sehr lesenswerthe und gediegene Werkchen: O. Loew »Ein natürliches System der Giftwirkungen«.

flüssig, diejenigen mit weniger Quecksilber fest und häufig krystallisirt.[1]) Das Natriumamalgam wird bei der Extraction von Silber und Gold, sowie als Reductionsmittel in der organischen Chemie viel verwendet. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel, ein Zinn-Zinkamalgam zum Bestreichen des Reibzeuges der Elektrisirmaschinen, Cadmium-, Kupfer- und Silberamalgam zum Plombiren der Zähne.

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Quecksilber an der Luft unverändert; erhitzt man es aber längere Zeit bis fast zum Sieden, so wird es in rothes Oxyd, HgO, verwandelt; cf. pag. 6.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen, und zwar entsteht mit überschüssigem Quecksilber das schwefelsaure Quecksilberoxydul, SO_4Hg_2, mit überschüssiger Säure aber schwefelsaures Quecksilberoxyd, SO_4Hg, neben Schwefeldioxyd, SO_2: I. $2\,Hg + 2\,SO_4H_2 = SO_4Hg_2 + SO_2 + 2\,H_2O$; II. $Hg + 2\,SO_4H_2 = SO_4Hg + SO_2 + 2\,H_2O$; cf. pag. 102. In Königswasser löst sich das Quecksilber zu Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, : $3\,Hg + 6\,ClH + 2\,NO_3H = 3\,HgCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$; cf. pag. 103. Gegen Salpetersäure verhält sich das Quecksilber ähnlich, wie gegen concentrirte Schwefelsäure, d. h. mit überschüssigem Metall und kalter verdünnter Salpetersäure erhält man salpetersaures Quecksilberoxydul, NO_3Hg,[2]) und mit einem Ueberschuss an heisser concentrirter

---

[1]) So findet sich ein festes Silberamalgam in Moschellandsberg (Pfalz) in gut ausgebildeten Krystallen des regulären Systems. Künstlich erhält man es durch Eingiessen von Quecksilber in eine Silbernitratlösung als Silberbaum, *arbor Dianae*.

[2]) Das **salpetersaure Quecksilberoxydul,** *Mercuronitrat,* NO_3Hg, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich in Wasser, das etwas Salpetersäure enthält, leicht auf; Wasser allein dagegen zersetzt es, unter Abscheidung des hellgelben basischen Nitrates, $\begin{matrix}Hg-NO_3\\ Hg-OH.\end{matrix}$ Damit die salpetersaure Lösung des Mercuronitrates beim Aufbewahren sich nicht oxydire, gibt man in das Gefäss etwas metallisches Quecksilber, wodurch etwa gebildetes Mercurisalz wieder zu Mercuronitrat reducirt wird: $(NO_3)_2Hg + Hg = 2\,NO_3Hg$!

Salpetersäure salpetersaures Quecksilberoxyd, $(NO_3)_2Hg$, : I. $6\,Hg + 8\,NO_3H = 6\,NO_3Hg + 2\,NO + 4\,H_2O$; II. $3\,Hg + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Hg + 2\,NO + 4\,H_2O$; cf. l. c.

Alkalilaugen erzeugen in der Lösung von Mercuronitrat, NO_3Hg, einen schwarzen Niederschlag von **Quecksilberoxydul,** Hg_2O, *Mercurooxyd,* welches am Licht und beim Erwärmen leicht zerfällt in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber:

$$\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!\!>\!O = HgO + Hg.^{1})$$

Salzsäure und lösliche Chloride rufen auch in sehr verdünnten Lösungen von Mercurosalzen einen weissen, amorphen Niederschlag von **Quecksilberchlorür,** $ClHg$, *Mercurochlorid,* Calomel, hervor: Hydrargyrum chloratum via humida paratum.[2]) Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, löslich in Königswasser und starker Salpetersäure.[3]) Alkali-

[1]) Diese Zersetzung ist für das Quecksilberoxydul, Hg_2O, sehr *charakteristisch;* cf. pag. 104. In analoger Weise zerfallen die sich von demselben ableitenden Mercurosalze beim Belichten oder Erwärmen stets in Mercurisalze und metallisches Quecksilber. — Auch Ammoniak, NH_3, bewirkt in Mercuronitratlösung einen schwarzen Niederschlag, der aber aus *Dimercuroammoniumnitrat,* $NH_2Hg_2NO_3$, besteht: Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Mercurius solubilis Hahnemanni. Der Körper ist aufzufassen als ein Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, in welchem 2 Wasserstoff-Atome durch 2 einwerthige Quecksilber-Atome ersetzt sind:

$$\overset{V}{N}\begin{matrix} -H \\ -H \\ -H \\ -H \\ -NO_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \overset{V}{N}\begin{matrix} \overset{I}{-Hg} \\ -Hg \\ -H \\ -H \\ -NO_3 \end{matrix}$$

[2]) Das officinelle Mercurochlorid **[Hydrargyrum chloratum],** Hydrargyrum chloratum mite, Mercurius dulcis, wird dargestellt durch Sublimation von Mercurichlorid mit Quecksilber, $HgCl_2 + Hg = 2\,HgCl$, und bildet eine strahlig krystalline, gelblich weisse Masse. Werden bei der Sublimation die Calomeldämpfe rasch abgekühlt, indem man sie z. B. durch Wasserdampf verdichtet, so erhält man das Calomel als rein weisses, mikrokrystallines Pulver, **[Hydrargyrum chloratum vapore paratum].**

[3]) Königswasser löst Calomel zu Mercurichlorid, $HgCl_2$, : $6\,HgCl + 6\,ClH + 2\,NO_3H = 6\,HgCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$. — Concentrirte Salpetersäure löst Calomel zu einem Gemisch von

laugen verwandeln es in schwarzes Mercurooxyd:[1]) $2\,ClHg + 2\,KOH = Hg_2O + 2\,ClK + H_2O$, Ammoniak färbt gleichfalls schwarz — daher der Name »Calomel« von καλομελας — es bildet sich jedoch schwarzes *Dimercuroammoniumchlorid*,[2]) NH_2Hg_2Cl; $2\,ClHg + 2\,NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl$; sehr *charakteristische* Reaction! Am Licht zersetzt sich das Calomel allmählich unter Abscheidung von Quecksilber;[3]) beim Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen.[4])

Jodkalium, JK, scheidet einen grünlichgelben Niederschlag ab von **Quecksilberjodür,** JHg, *Mercurojodid* [Hydrargyrum jodatum], Hydrargyrum jodatum

---

Mercurichlorid, $HgCl_2$, und Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$ —: $6\,ClHg + 8\,NO_3H = 3\,HgCl_2 + 3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$. Denn beim Kochen mit starken Säuren zerfällt das Calomel als Mercurosalz derart:

$$\begin{matrix} Hg - Cl \\ \vdots \\ Hg - Cl \end{matrix} = Hg\begin{matrix} -Cl \\ -Cl \end{matrix} + Hg,$$ welches letztere von der Salpetersäure zu $Hg(NO_3)_2$ gelöst wird!

[1]) Durch Schütteln von Calomel mit Kalkwasser erhält man Aqua phagedaenica nigra, demnach eine Suspension von Quecksilberoxydul in Kalkwasser resp. Chlorcalcium.

[2]) Diese Substanz ist das dem »Mercurius solubilis« entsprechende Chlorid, also ein Salmiak, NH_4Cl, in dem 2 einwerthige Quecksilber-Atome 2 Wasserstoffe substituiren:

$$\overset{V}{N}\begin{matrix} -H \\ -H \\ -H \\ -H \\ -Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \overset{V}{N}\begin{matrix} -\overset{I}{Hg} \\ -Hg \\ -H \\ -H \\ -Cl \end{matrix}$$

Dadurch, dass Calomel beim Uebergiessen mit Ammoniak schwarz wird, *unterscheidet* sich dasselbe von dem gleichfalls unlöslichen Chlorsilber, ClAg, das in Ammoniak sich auflöst, und dem schwer löslichen Chlorblei, Cl_2Pb, das beim Kochen mit Wasser in Lösung geht und in Ammoniak unlöslich ist! Ausserdem dient die Fällung des Calomels durch Salzsäure zur *Unterscheidung der Mercuro- von den Mercuriverbindungen*, denn Sublimat, $HgCl_2$, ist ja in Wasser löslich.

[3]) Die gleiche Zersetzung, $2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$, erleidet das Calomel beim Kochen mit starker Salzsäure.

[4]) Die Dampfdichte der Calomeldämpfe ist beweisend für die Formel, ClHg, und mithin für die Einwerthigkeit des Quecksilbers in den Mercuroverbindungen.

flavum.[1]) Es ist in Wasser, sowie Alkohol unlöslich und löst sich in Jodkaliumlösung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber: $2\,JHg + 2\,JK = Hg + HgJ_2 \cdot 2\,JK$.[2]) Ebenso zerfällt es am Licht, rascher beim Erhitzen in Mercurijodid und Quecksilber: $2\,JHg = J_2Hg + Hg$.

Chromsaures Kalium, CrO_4K_2, liefert einen purpurrothen Niederschlag von **chromsaurem Quecksilberoxydul,** CrO_4Hg_2, *Mercurochromat.*[3])

Schwefelwasserstoff, H_2S, bewirkt in Mercurosalzlösungen einen schwarzen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Mercurisulfid, HgS, und fein vertheiltem Quecksilber besteht. Starke Salpetersäure führt den Niederschlag über in weisses Mercurisulfonitrat, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,HgS$; cf. pag. 165, Anm. 4.

Durch Oxydationsmittel werden die Mercurosalze leicht zu Mercurisalzen oxydirt. So z. B. verwandelt Chlor das Calomel in **Quecksilberchlorid,** $HgCl_2$, *Mercurichlorid,* Sublimat [Hydrargyrum bichloratum], Hydrargyrum bichloratum corrosivum: $\overset{I}{Cl}-Hg + Cl = Cl-\overset{II}{Hg}-Cl$. Es entsteht beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von Quecksilber in Königswasser, cf. pag. 158, und wird im Grossen durch Erhitzen von Mercurisulfat[4]) mit Chlornatrium dargestellt: $SO_4Hg + 2\,ClNa = SO_4Na_2 + HgCl_2$. Das Sublimat, farblose rhombische Prismen oder durch-

---

[1]) Wird gewöhnlich durch Zusammenreiben äquimolekularer Mengen Quecksilber und Jod dargestellt.

[2]) Die Bildung des leichtlöslichen Doppelsalzes, $HgJ_2 \cdot 2\,JK$, bewirkt den raschen Zerfall von $2\,HgJ$ in $HgJ_2 + Hg$!

[3]) Das Mercurochromat, CrO_4Hg_2, hinterlässt beim Glühen Chromoxyd, Cr_2O_3, : $2\,CrO_4Hg_2$ (geglüht) $= Cr_2O_3 + 4\,Hg + 5\,O$; wichtig für die quantitative Bestimmung der Chromsäure.

[4]) Das **schwefelsaure Quecksilberoxyd,** SO_4Hg, *Mercurisulfat,* gewinnt man durch Kochen von Quecksilber mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure — cf. pag. 158 — als weisse, unlösliche, krystalline Masse, die mit wenig Wasser das Hydrat, $SO_4Hg \cdot H_2O$, liefert, von mehr Wasser in Schwefelsäure und das schön gelbe, unlösliche basische Sulfat, $SO_4Hg \cdot 2\,HgO = SO_2\begin{matrix}O-Hg-O\\O-Hg-O\end{matrix}\!\!>\!Hg$, *Turpethum minerale,* zersetzt wird; vgl. auch pag. 149, Anm. 1.

scheinende krystalline Krusten, löst sich in 15 Theilen Wasser, in etwa 3 Theilen Alkohol und 4 Theilen Aether. Es schmilzt bei 265° und siedet gegen 293° ohne Zersetzung. Es schmeckt scharf metallisch und ist ein heftiges Gift; seine stark verdünnte[1]) Lösung (1:1000) bildet aber ein *äusserst werthvolles Antisepticum.*[2]) Schon beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung verflüchtigt sich das Sublimat, da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist; diese Verflüchtigung lässt sich jedoch verhindern durch Zusatz von Alkalichloriden, mit welchen das Sublimat sehr beständige Doppelsalze, wie z. B. $HgCl_2 \cdot 2\,ClNa$, eingeht.[3])

Alkalien geben mit Sublimatlösung einen orangegelben,[4]) im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von **Quecksilberoxyd,** HgO, *Mercurioxyd,*

---

[1]) Durch die Eigenschaft, dass Sublimatlösung beim Verdünnen mit Wasser nicht zersetzt wird, unterscheidet sich das $HgCl_2$ in sehr prägnanter Weise von den Mercurisalzen mit Sauerstoffsäuren, SO_4Hg, $(NO_3)_2Hg$, da letztere beim Uebergiessen mit Wasser bald in unlösliche basische Salze verwandelt werden. Und gerade diese Eigenschaft ist für Sublimat doppelt werthvoll, weil sonst Lösungen 1:1000, 1:2000, 1:5000 überhaupt nicht hergestellt werden könnten. *Im Sublimat ist das Chlor sehr fest an das Quecksilber gebunden,* denn Sublimat löst sich sogar unzersetzt in heisser concentrirter Schwefelsäure! — Eine Zersetzung des Sublimats durch Wasser ist daher a priori ausgeschlossen.

[2]) Noch in einer Verdünnung von 1:30000 zeigt Sublimat bacterientödtende Wirkung. — Bei Intoxication mit Sublimat benützt man Eiweiss als Gegengift, da letzteres mit Sublimat unlösliche Verbindungen eingeht; wahrscheinlich würde der innerliche Gebrauch von Schwefelwässern ebenfalls gute Dienste leisten.

[3]) Diese Doppelsalze, wie $HgCl_2 \cdot 2\,ClNa$, $HgCl_2 \cdot 2\,ClK \cdot H_2O$ u. s. w., lösen sich in Wasser leichter als das reine Sublimat, daher finden derartige Doppelsalze in Form von Pastillen mit einem Gehalt von 1 resp. $^1/_2$ g $HgCl_2$ jetzt vielfache Verwendung; besonders leicht lösen sich »Angerer's Sublimatpastillen«. Ausserdem benützt man die Lösung dieser Doppelsalze an Stelle von Sublimatlösung zur Herstellung von Sublimat-Gace, Sublimat-Watte etc., um einer Verflüchtigung des Sublimats aus dem Stoff von vornherein vorzubeugen.

[4]) Mit wenig Alkali, das zur vollständigen Fällung nicht genügt, entsteht in Sublimatlösung ein brauner Niederschlag von **Quecksilberoxychlorid,** $HgO \cdot HgCl_2 = \begin{matrix} Hg-Cl \\ Hg-Cl \end{matrix} > O$, ein weiterer Beweis dafür,

Hydrargyrum oxydatum flavum [Hydrargyrum oxydatum via humida paratum].[1]) Da es ein *amorphes* in Säuren leicht lösliches Pulver bildet, liefert es beim Schütteln mit Oxalsäurelösung weisses Mercurioxalat, C_2O_4Hg, während das *krystalline* rothe Quecksilberoxyd [Hydrargyrum oxydatum rubrum], Hydrargyrum praecipitatum rubrum, rother Präcipitat, das technisch durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd, $(NO_3)_2Hg$,[2]) mit metallischem Quecksilber dargestellt wird, gegen Oxalsäure beständig ist. Das gelbe Quecksilberoxyd wird übrigens durch längeres Erhitzen auf ca. 300° in die rothe Modification übergeführt; es entsteht ja auch das

---

wie fest das Chlor im Sublimat gebunden ist! — Aqua phagedaenica rubra, eine Mischung von Sublimat mit Kalkwasser, ist eine Suspension von Quecksilberoxyd in Chlorcalciumlösung resp. Kalkwasser.

[1]) Das gelbe Quecksilberoxyd wird in der quantitativen Analyse benützt und findet in »geschlämmtem Zustande« Anwendung als Fällungsmittel. — In Cyankaliumlösung, CNK, löst es sich auf unter Bildung von **Quecksilbercyanid,** $Hg(CN)_2$, *Mercuricyanid*: $HgO + 2\,CNK + OH_2 = Hg(CN)_2 + 2\,KOH$. Diese Reaction beweist die grosse Affinität des Cyans zum Quecksilber; vgl. auch bei Cyanverbindungen. Das Quecksilbercyanid ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol (Unterschied von Sublimat). Durch Ammoniak, NH_3, wird Quecksilbercyanid nicht gefällt (Unterschied von Sublimat), sondern es löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf, unter Bildung von $Hg(CN)_2 \cdot NH_3$. Die ammoniakalische Lösung des Quecksilbercyanids führt gewisse Metallsulfide, wie *Cu S, Zn S, Fe S, Mn S, Co S, Ni S*, beim Eindampfen mit der Lösung und Verglühen des Rückstandes quantitativ über in Oxyde; F. W. S. Dargestellt wird das Quecksilbercyanid durch Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure, durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd, durch Kochen von 1 Theil Ferrocyankalium mit 2 Theilen Mercurisulfat und 8 Theilen Wasser. Beim Erhitzen zerfällt Quecksilbercyanid in Quecksilber, Cyan, $(CN)_2$, und Paracyan, $(CN)_x$.

[2]) **Salpetersaures Quecksilberoxyd,** $(NO_3)_2Hg$, *Mercurinitrat*, Hydrargyrum nitricum oxydatum, durch Auflösen von Quecksilber in heisser überschüssiger Salpetersäure dargestellt — cf. pag. 158 f. — hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in Form grosser, zerfliesslicher Krystalle, $2\,(NO_3)_2Hg \cdot H_2O$. Mit viel Wasser liefert es gelbe basische Salze; es dient zur Titration des Harnstoffs nach Liebig und als Reagens auf Eiweisskörper, Millon's Reagens. — Die Darstellung von rothem Quecksilberoxyd aus Mercurinitrat und Quecksilber verläuft nach der Gleichung: $(NO_3)_2Hg + 3\,Hg = 4\,HgO + 2\,NO$.

rothe Oxyd beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft; cf. pag. 158. Vorsichtig erhitzt wird das Quecksilberoxyd zinnoberroth, dann violettschwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; gegen 400° zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Ammoniak, NH_3, bewirkt in der Sublimatlösung einen weissen Niederschlag von *Mercuriammoniumchlorid*, NH_2HgCl, [Hydrargyrum praecipitatum album], Hydrargyrum amidatobichloratum:[1]) $HgCl_2 + 2\,NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$. Es ist ein lockeres Pulver von erdig metallischem Geschmack, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren. Da es beim Erhitzen unter Zersetzung sich verflüchtigt, ohne aber zu schmelzen, wird es auch unschmelzbarer weisser Präcipitat genannt, im Gegensatz zu dem schmelzbaren weissen Präcipitat, *Mercuridiammoniumchlorid*,

$$\overset{V}{Cl}\overset{V}{N}H_3 - \overset{II}{Hg} - \overset{V}{N}H_3\overset{V}{Cl}.$$

Alkalicarbonate erzeugen in Sublimatlösung rothbraune Fällungen von Oxychloriden, die eine wechselnde Zusammensetzung aufweisen.[2])

---

[1]) Der Körper ist ein Salmiak, NH_4Cl, in dem 2 Wasserstoff-Atome durch 1 zweiwerthiges Quecksilber vertreten sind.

$$\overset{V}{N}\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\\-Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad \overset{V}{N}\begin{matrix}-\overset{II}{Hg}\\-H\\-H\\-Cl\end{matrix}$$

[2]) Z. B. $2\,HgCl_2 + CO_3K_2 = HgO \cdot HgCl_2 + 2\,ClK + CO_2$; cf. pag. 162, Anm. 4. Es ist sehr interessant, dass primäre Alkalicarbonate, welche vollkommen frei sind von secundärem Salz, in Sublimatlösung keinen Niederschlag hervorrufen; erst nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge einer rothen Fällung ab. Dieses Verhalten wird benützt primäre Alkalicarbonate auf einen etwaigen Gehalt an secundärem Carbonat zu prüfen! Daraus geht übrigens hervor, dass die normalen Alkalicarbonate Sublimat gegenüber sich verhalten, wie zur Bildung des HgO ungenügende Mengen von Aetzalkalien, d. h. die schwache Kohlensäure verringert die Basicität im normalen Carbonat derart, dass nur ein Theil des Chlors aus dem $HgCl_2$ durch jene herausgenommen werden kann. Ferner hat in den Bicarbonaten, welche die doppelte Menge CO_2 enthalten, wie die Carbonate, der basische Charakter des freien Alkalis eine solche Abschwächung erfahren, dass die Bicarbonate auf Sublimat kaum mehr

Jodkalium, JK, fällt aus Sublimatlösung einen zuerst gelblichen, rasch zinnoberroth werdenden Niederschlag von **Quecksilberjodid,** HgJ_2, *Mercurijodid* [Hydrargyrum bijodatum], Hydrargyrum jodatum rubrum,[1]) welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol, in überschüssigem Jodkalium[2]) und Mercurichlorid leicht sich auflöst. Aus Weingeist krystallisirt es in quadratischen Octaëdern.[3])

Schwefelwasserstoff, H_2S, ruft zunächst einen weissen[4]) Niederschlag hervor, der allmählich in schwarzes **Quecksilbersulfid,** HgS, *Mercurisulfid,*

---

einwirken! Ausserdem fällen sowohl Alkalicarbonate, als Bicarbonate, in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass im Mercurinitrat, $(NO_3)_2Hg$, die Säure nur schwach an das Quecksilber gebunden ist, aus der Lösung dieses Salzes braune basische Carbonate, $CO_3Hg \cdot 2\,HgO$ resp. $CO_3Hg \cdot 3\,HgO$, welchen die Constitution

$$CO\begin{matrix}/O-Hg-O\\\backslash O-Hg-O\end{matrix}\rangle Hg, \text{ resp. } CO\begin{matrix}/O-Hg-O-Hg\\\backslash O-Hg-O-Hg\end{matrix}\rangle O \text{ zukommt.}$$

[1]) Es kann auch gewonnen werden, indem man Quecksilber und Jod im richtigen Verhältniss mit etwas Weingeist zusammenreibt.

[2]) In Jodkalium löst sich Mercurijodid zu dem Doppelsalz, $HgJ_2 \cdot 2\,JK$; cf. pag. 162, Anm. 3. Eine alkalische Lösung dieses Doppelsalzes ist das **Nessler**'sche Reagens, welches mit Ammoniak, NH_3, eine braune Fällung gibt und zum *Nachweis der geringsten Mengen Ammoniaks* dienen kann. Die braune Fällung besteht aus Oxydimercuriammoniumjodid, $NH_2HgJ \cdot HgO$:

$$\overset{V}{N}\begin{matrix}-\overset{II}{Hg}\\-H\\-H\\-J\end{matrix} \cdot HgO = \overset{V}{N}\begin{matrix}-Hg\\-Hg\rangle O\\-H\\-H\\-J\end{matrix}$$

Basisches Mercuriammonjodid = Oxydimercuriammonjodid.

Dass der Körper thatsächlich ein basisches Salz ist, beweist schon der Umstand, dass freies Ammoniak in der Lösung des Doppelsalzes, $HgJ_2 \cdot 2\,JK$, keinen Niederschlag hervorruft, sondern vielmehr die braune Fällung erst entsteht, wenn man noch Kalilauge hinzufügt!

[3]) Erwärmt man das rothe Quecksilberjodid, so wird dasselbe bei 150° plötzlich gelb und schmilzt bei 253°; schon vor dem Schmelzen sublimirt es theilweise in gelben, glänzenden rhombischen Nädelchen. Durch Berührung oder Erschütterung gehen letztere wieder über in die rothe Modification, wobei Wärme in Freiheit gesetzt wird; Mercurijodid ist demnach dimorph.

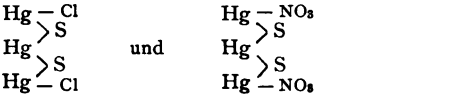
[4]) Aus Sublimatlösung fällt wenig Schwefelwasserstoff, weisses *Mercurisulfochlorid,* $HgCl_2 \cdot 2\,HgS$, aus Mercurinitratlösung weisses *Mercurisulfonitrat,* $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,HgS$; cf. pag. 161. Die beiden

Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis, übergeht. Es ist *amorph*, ebenso wie das schwarze Schwefelquecksilber, das man erhält beim Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber mit Wasser. Erhitzt man aber das schwarze Schwefelquecksilber bei Luftabschluss, so sublimirt es als dunkelrothe, strahlig-*krystalline* Masse, die dem natürlich vorkommenden Zinnober sehr ähnlich ist: Hydrargyrum sulfuratum rubrum. In Wasser, Alkohol, Salz- und Salpetersäure lösen sich beide Modificationen nicht, wohl aber in Königswasser;[1]) beim Erhitzen an der Luft liefern sie Quecksilber neben Schwefeldioxyd, SO_2; cf. pag. 157.

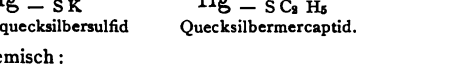
Zinnchlorür, $SnCl_2$, liefert mit Quecksilbersalzen zunächst einen weissen Niederschlag von Calomel, ClHg, welcher durch einen Ueberschuss an Zinnchlorür, namentlich aber beim Erwärmen grau wird; *Nachweis des Hg*: I. $2\,HgCl_2 + SnCl_2 = 2\,HgCl + SnCl_4$; II. $2\,HgCl + SnCl_2 = 2\,Hg + SnCl_4$.[2]) Ueberhaupt führen

---

Körper, welche durch mehr Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelquecksilber übergeführt werden, besitzen die Constitution:

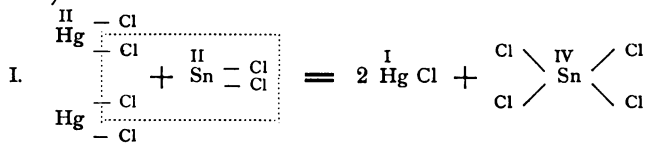


[1]) Schwefelquecksilber löst sich in Königswasser: $3\,HgS + 6\,ClH + 2\,NO_3H = 3\,HgCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$; der abgeschiedene Schwefel wird durch überschüssiges Königswasser weiter zu Schwefelsäure oxydirt! — Frisch gefälltes Schwefelquecksilber ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, auch beim Erwärmen: *Unterschied des HgS von PbS, Ag_2S, Bi_2S_3, CuS, CdS*, welche Sulfide sich in verdünnter Salpetersäure auflösen. Dasselbe ist ferner unlöslich in gelbem Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, *Unterschied von den Sulfiden des As, Sb, Sn.* Schwefelkalium, das ätzendes oder kohlensaures Alkali enthält, löst jedoch Schwefelquecksilber zu $HgS \cdot SK_2$, das ähnlich dem Mercaptid constituirt ist:



Kaliumquecksilbersulfid — Quecksilbermercaptid.

[2]) Structurchemisch:



Reductionsmittel die Mercurisalze leicht in Mercurosalze und schliesslich in metallisches Quecksilber über.[1])

Alle Quecksilberverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen — *charakteristisch für Hg* — und zwar meist unter Zersetzung; nur wenige, wie Calomel und Sublimat, verflüchtigen sich unzersetzt.

Aus allen Quecksilberverbindungen wird beim Erhitzen mit Soda, CO_3Na_2, metallisches Quecksilber abgeschieden, das sich in dem kälteren Theil des benützten Apparates in Form eines Spiegels oder kleiner Tröpfchen ansetzt; *charakteristisch für Hg:*[2]) $HgCl_2 + CO_3Na_2 = CO_3Hg + 2\,ClNa$, und, $CO_3Hg = Hg + CO_2 + O$.

Der III. Gruppe gehören folgende Elemente an:

II. $Hg(Cl)_2 + Sn^{II}Cl_2 = 2\,Hg + Sn^{IV}Cl_4$

[1]) Schweflige Säure, SO_2, wirkt nach folgenden Gleichungen:

I. $H_2O + SO_2 + O + 2\,HgCl_2 + 2\,HCl = H_2SO_4 + 2\,HCl + 2\,HgCl$;

II. $H_2O + SO_2 + O + 2\,HgCl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl + 2\,Hg$;

Phosphorige Säure, PO_3H_3, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur die mit Salzsäure versetzten Lösungen von Quecksilberverbindungen langsam, aber vollständig zu Calomel, Cl Hg; wichtig für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers:

$PO_3H_3 + O + 2\,HgCl_2 + 2\,HCl = PO_4H_3 + 2\,HCl + 2\,HgCl$;

erst beim Erwärmen bildet sich metallisches Quecksilber:

$PO_3H_3 + O + 2\,HgCl_2 + 2\,HCl = PO_4H_3 + 2\,HCl + 2\,Hg$.

[2]) Man kann Quecksilberverbindungen auch daran *erkennen*, dass beim Eintauchen eines blanken Kupferblechs in deren Lösung letzteres sich mit einer Schicht metallischen Quecksilbers überzieht, die beim Reiben glänzend wird und beim Erhitzen verschwindet.

2. Bor,

3. Aluminium,

4. Scandium,

5. Gallium,

6. Yttrium,

7. Indium,

8. Lanthan,

9. Erbium?[1])

10. Ytterbium,

11. Thallium.[2])

Diese vorzugsweise dreiwerthigen Elemente — Oxyde, $R_2^{III}O_3$, Salze, RX_3^{III} — stehen unter sich in ganz ähnlicher Beziehung, wie die Elemente der II. Gruppe; cf. pag. 124 f. Typisches Element ist das Bor. An dessen Oxyd, B_2O_3, fällt vor Allem die Leichtigkeit auf, mit welcher dasselbe in Polyborsäuren, z. B. $B_4O_7H_2$, übergeht. Letztere Eigenschaft wiederholt sich beim Siliciumdioxyd, SiO_2, so dass schon dadurch die grosse Analogie des Bors mit dem Silicium[3]) zum Ausdruck kommt; cf. pag. 24. In gleicher Weise zeigt das Verhalten der entsprechenden Fluorverbindungen, BFl_3 resp. $SiFl_4$, vollkommene Uebereinstimmung (siehe diese). Dann nähert sich das Bor, welches im Allgemeinen metalloïden Charakter aufweist, in manchen Eigenschaften dem Aluminium,[4]) cf. pag. 27, so dass es gewissermassen einen Uebergang von den Metalloïden zu den Metallen bildet.

---

[1]) Was das Erbium anbetrifft, so ist dessen Stellung im periodischen System noch ganz unsicher, um so mehr, als die elementare Natur des Körpers durchaus zweifelhaft erscheint; cf. nächste Seite, Anm. 1.

[2]) Vgl. pag. 37, Anm. 1.

[3]) Ebenso gleicht das freie Bor dem Silicium, und da letzteres dem Kohlenstoff ähnlich ist, auch dem Kohlenstoff.

[4]) Z. B. bildet das Aluminiumoxyd, Al_2O_3, Salze, die »Aluminate«, AlO_2K resp. AlO_2Na, die den »Metaboraten«, BO_2K resp. BO_2Na, entsprechen. Ausserdem geht das Bor mit Phosphorsäure die dem Aluminiumphosphat, PO_4Al, analoge Verbindung, PO_4B, ein. Wegen den Analogien des Aluminiums mit dem Beryllium hat das Bor natürlich auch gewisse Aehnlichkeit mit Beryllium.

Die paaren Reihen der III. Gruppe werden eingenommen von den Metallen der seltenen Erden[1]): Scandium,[2]) Yttrium, Lanthan, Ytterbium, deren Oxyde noch ausgesprochen basischen Charakter besitzen. Ferner ist das Aluminium das Element »mit niedrigstem Atom-Gewicht« in den unpaaren Reihen, analog dem Magnesium in der II. Gruppe, ein Leichtmetall. Im Gegensatz zu den Oxyden der Scandium-Reihe, hat aber der basische Charakter des Aluminiumoxydes, Al_2O_3, eine derartige Abschwächung erfahren, dass es *starken Basen, KOH, NaOH,* gegenüber sich wie eine *schwache Säure* verhält; cf. pag. 179 f. Die

---

[1]) In Folge der erdartigen Beschaffenheit ihrer Oxyde und ihres seltenen Vorkommens in den ebenso seltenen schwedischen resp. grönländischen Mineralien: Cerit, Euxenit, Gadolinit, Thorit etc., fasst man Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, ferner Erbium, Cer (IV. Gruppe), Didym (V. Gruppe), Holmium (Soret's Element X), Samarium, Terbium, Thulium, zusammen unter dem Namen »Metalle der seltenen Erden«. Diese Metalle zerfallen in zwei Klassen: I. Solche, deren Salzlösungen kein Absorptionsspectrum geben, wie Sc, Y, La, Yb, Ce, Tb, und II. Solche, deren Salzlösungen Absorptionsspectren hervorrufen, wie Di, Er, Ho, Sa, Tm. Alle diese Körper werden aus ihren Salzlösungen durch Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, gefällt (Analogie mit den alkalischen Erden) und liefern meist schwerlösliche Sulfate resp. Kalium-Doppelsulfate der Form $(SO_4)_3R_2 \cdot 3\,SO_4K_2$ (Unterschied von Al, Ga, In). Mit den Elementen der »Aluminium-Reihe« haben sie die Eigenschaft gemeinsam, dass sie durch Ammoniak, NH_3, aus ihren Lösungen als Hydroxyde, $R(OH)_3$, fällbar sind (Unterschied von den alkalischen Erden). Was nun die Körper selbst anbetrifft, so soll nochmals hervorgehoben werden, dass die »Absorptionsspectren-erzeugenden seltenen Erdmetalle« keine Elemente, sondern sehr wahrscheinlich Gemenge sind, was Auer von Welsbach bereits 1885 für das Didym sicher nachwies; vgl. pag. 4, Anm. 2. — Die Reindarstellung der seltenen Erden scheint noch dadurch erschwert zu sein, dass ein sicheres Kriterium dafür, ob eine Absorptionsspectren-erzeugende Erde mit Erden der I. Klasse verunreinigt ist, wohl kaum existirt.

[2]) Das *Scandium*, Sc = 44.0, beansprucht als »*Ekabor*« Mendelejeff's besonderes Interesse; cf. pag. 33. Sein Kaliumdoppelsulfat, $(SO_4)_3Sc_2 \cdot 3\,SO_4K_2$, ist unlöslich in Kaliumsulfatlösung, dagegen löslich in warmem Wasser. Sein Oxyd, Sc_2O_3, gleicht im Aussehen der Magnesia; sein Hydroxyd, $Sc(OH)_3$, wird durch Alkalilaugen als gelatinöse Masse gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich (Unterschied von Aluminium).

weiteren Glieder der »Aluminium-Reihe« das Gallium,[1]) Indium,[2]) Thallium,[3]) deren Oxyde sich gegen Alkalien

---

[1]) Ein eben solches Interesse, wie dem Scandium, gebührt dem *Gallium*, Ga = 69.8, als dem »*Ekaaluminium*« Mendelejeff's; cf. pag. 33. Lecoq de Boisbaudran entdeckte es bei einer spectroskopischen Untersuchung der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen); später fand er es noch in der gelben Blende von Asturien und in der schwarzen von Bensberg. Das Funkenspectrum seines Chlorids zeichnet sich durch zwei violette Linien aus. Gallium selbst ist ein weisses hartes Metall vom Schmelzp. 30.1° — spec. Gew. 5.9. Wie Aluminium löst es sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung. Sein Oxyd, Ga_2O_3, bildet eine weisse Masse und löst sich, gleich dem Hydroxyd, $Ga(OH)_3$, das durch Alkalilaugen als flockiger Niederschlag fällt, leicht in Alkalien (Analogie mit Aluminium und Zink), weniger leicht in Ammoniak (Analogie mit Zink). Das Chlorid, $GaCl_3$, grosse farblose Krystalle, schmilzt bei 75°, siedet zwischen 215 bis 220°. An der Luft raucht es, ähnlich dem Aluminiumchlorid, und bildet unschwer basische Salze. Das Sulfat, $(SO_4)_3Ga_2$, liefert mit Ammonsulfat den »Alaun«, $(SO_4)_3Ga_2 \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 24H_2O$. Ausser dem Trichlorid existirt noch ein Dichlorid, $GaCl_2$, farblose Krystalle vom Schmelzp. 164° und Siedep. 535°. Schwefelwasserstoff fällt Gallium nur aus essigsaurer Lösung (Analogie mit Zink).

[2]) Auch das *Indium*, In = 113.5, verdankt der Spectralanalyse seine Entdeckung. 1863 fanden es Reich und Richter in einer Freiberger Zinkblende. Sein Spectrum besteht aus einer intensiven, tief indigoblauen Linie, welche dem Metall den Namen gab, und einer schwächeren violetten Linie. Indium ist ein silberweisses, weiches, zähes Metall vom spec. Gew. 7.42 und dem Schmelzp. 176°. Sein Oxyd, In_2O_3, ist ein gelbes Pulver. Sein Hydroxyd, $In(OH)_3$, wird durch Alkalien gelatinös gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich (Analogie mit Aluminium und Zink). Das Chlorid, $InCl_3$, farblose glänzende Blättchen, ist sehr zerfliesslich, lässt sich unzersetzt verdampfen und bildet leicht basische Salze. Das Sulfat gibt ebenfalls mit Ammonsulfat den »Alaun«, $(SO_4)_3In_2 \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 24H_2O$, reguläre Octaëder von Schmelzp. 36°. Indiumsulfid, In_2S_3, fällt durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag, der sich in Schwefelkalium zu dem Sulfosalz, $In_2S_3 \cdot SK_2 = 2\,In\,{}^{-S}_{-SK}$, auflöst (Analogie mit Zinn). Indiumdichlorid, eine weisse Krystallmasse, zerfällt mit Wasser in Indium und Indiumtrichlorid: $3\,InCl_2 = In + 2\,InCl_3$. Wegen einiger Analogien mit Zink hielt man früher das Indium für ein zweiwerthiges Element; cf. pag. 34.

[3]) Gleich dem Gallium und Indium, wurde ferner das *Thallium*, Tl = 203.6, auf spectroskopischem Wege aufgefunden. Crookes entdeckte es 1861 im »Selenschlamm« der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz und gab dem Element seinen Namen, abgeleitet von θάλλος (ein grüner Zweig), da es die nichtleuchtende Flamme prachtvoll grün färbt. Das Spectrum der Flamme besitzt eine

wie das Aluminiumoxyd verhalten, gehören jedoch, gleichfalls in Analogie mit den Elementen der »Magnesium-Reihe«: Zink, Cadmium, Quecksilber,[1]) zu den Schwermetallen; cf. pag. 125.

---

glänzend grüne Linie. Reines Thallium ist glänzend bläulich-weiss, ähnlich dem Blei, aber weicher als dieses Metall; sein spec. Gew. beträgt 11.8, es schmilzt bei 290°. In der Natur findet sich das Thallium spärlich, aber ziemlich verbreitet, wie in vielen Schwefel- und Kupferkiesen und einigen lithionhaltigen Glimmern, ferner in Soolen, von welchen die Nauheimer Mineralquelle erwähnt sei. Der Crookesit von Skrikerum enthält 17.25 Procent Thallium. An dem Thallium zeigt sich so recht der Einfluss des hohen Atom-Gewichtswerthes, cf. pag. 119. Thallium ist nicht allein dreiwerthig in den *Thalliverbindungen*, sondern es tritt auch noch einwerthig auf: *Thallosalze*. Und die Eigenschaften der letzteren sind derart eigenthümlich, dass Dumas Thallium das »Schnabelthier der Metalle« nannte. Es löst sich nämlich das Thallooxyd, Tl_2O, ein schwarzes Pulver, in Wasser zu Thallohydroxyd, $TlOH$, dessen farblose Lösung stark alkalisch reagirt; eine weitere Analogie mit den Alkalien bildet die Löslichkeit des Thallocarbonates, CO_3Tl_2, sowie des Thallosilicates, $Si_{10}O_{23}Tl_6$, in Wasser, und die Isomorphie der Thallophosphate, des Thallomagnesiumsulfates, $SO_4Mg \cdot SO_4Tl_2 \cdot 6H_2O$, und des sog. »Thalliumalauns«, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4Tl_2 \cdot 24H_2O$, mit den entsprechenden Kaliumsalzen; dann ist das Thalloplatinchlorid, $PtCl_6Tl_2$, analog dem Kaliumplatinchlorid, in Wasser schwer löslich. Auf der anderen Seite gleicht aber das Thallochlorid, $ClTl$, welches durch Salzsäure als weisser, käsiger, am Licht violett werdender Niederschlag gefällt wird, das weisse, schwer lösliche Thallobromid, $BrTl$, und das Thallojodid, JTl, eine hellgelbe, sehr schwer lösliche Fällung, den entsprechenden Silber-Verbindungen. Ferner erzeugt Schwefelammon einen schwarzen Niederschlag von Thallosulfid, Tl_2S, der in Mineralsäuren leicht löslich ist. Thallosulfid wird auch aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt — Analogie mit Zink. Dazu kommt noch, dass das Thalliummetall in seinen physikalischen Eigenschaften sich dem Blei nähert, wodurch die Bezeichnung »Schnabelthier der Metalle« wohl gerechtfertigt erscheint. Das Thallioxyd, Tl_2O_3, ist schwarz, das Hydroxyd, ein braunes Pulver, hat die Formel $TlO(OH)$. Thallichlorid, $TlCl_3$, krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sehr zerfliesslichen Prismen. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Thallihydroxyd in Kalilauge färbt sich dieselbe intensiv violett, wahrscheinlich in Folge der Bildung von thalliumsaurem Kalium. Alle Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Herstellung des »Thalliumglases«, welches noch stärker lichtbrechend ist als Bleiglas.

[1]) Aber es zeigt sich ein ganz bedeutender Unterschied im Verhalten der Metalle darin, dass in der Reihe Gallium, Indium, Thallium mit zunehmendem Atom-Gewicht auch der Schmelzpunkt sich erhöht: Ga = 69.8 schmilzt bei 30.1°, In = 113.5 bei 176°,

Bor.

B = 11.0.

Das Bor findet sich natürlich als Borsäure, $B(OH)_3$, ferner als Borax unter dem Namen »Tinkal«, $B_4O_7Na_2 \cdot 10\,H_2O$, als Borocalcit, $B_4O_7Ca \cdot 4\,H_2O$, und Boracit, $2\,B_8O_{15}Mg_3 \cdot MgCl_2$. Durch Glühen von Bortrioxyd mit Natrium bei Luftabschluss erhält man das *amorphe Bor:* $4\,B_2O_3 + 6\,Na = B_2 + 6\,BO_2Na$. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, wodurch das Natriumborat in Lösung geht und das Bor als grünlich braunes Pulver hinterbleibt. An der Luft verbrennt dieses amorphe Bor mit starkem Glanz zu Bortrioxyd, B_2O_3, Salpeter- oder Schwefelsäure oxydiren es zu Borsäure,[1]) Alkalilaugen lösen es beim Kochen, analog dem Beryllium, Aluminium, Silicium, unter Wasserstoffentwickelung: $2\,B + 2\,KOH + 2\,H_2O = 2\,BO_2K + 3\,H_2$. *Krystallisirtes Bor* entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium: $B_2O_3 + Al_2 = B_2 + Al_2O_3$. Das reducirte Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt beim Erkalten der Schmelze aus. Man entfernt nun das noch vorhandene Aluminium durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure; hierbei resultirt das Bor in durchsichtigen, glänzenden quadratischen Krystallen[2]) vom spec. Gew. 2.63, welche in Bezug auf Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte[3]) dem Diamant sehr ähnlich sind. Krystallisirtes Bor besitzt grössere Beständigkeit als amorphes;[4]) beim Glühen wird es nicht oxydirt,

---

Tl = 203.6 bei 290°, während in der Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber genau das Umgekehrte der Fall ist; cf. pag. 149, Tabelle.

[1]) $2\,NO_3H + 2\,B = B_2O_3 + 2\,NO + H_2O$; $B_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,B(OH)_3$ — $3\,SO_4H_2 + 2\,B = B_2O_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O$; $B_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,B(OH)_3$.

[2]) Gewöhnlich sind die Borkrystalle etwas gefärbt; sie enthalten meist Aluminium und Kohlenstoff als Verunreinigung.

[3]) Nach Mohs unterscheidet man 10 Härtegrade: 1. Talk, 2. Steinsalz, 3. Kalkspath, 4. Flussspath, 5. Apathit, 6. Feldspath, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant; Härtescala.

[4]) Amorphes Bor ist daher bedeutend reactionsfähiger; es vereinigt sich z. B. direct mit Stickstoff, wenn man es in einen Strom von Stickstoff oder Ammoniak erhitzt; der entstehende **Borstickstoff,** BN, bildet sich auch beim Glühen eines Gemenges von Bortrioxyd mit

Säuren greifen es kaum an, nur beim Schmelzen mit Aetzalkalien liefert es, wie amorphes Bor, Metaborate, BO_2R.

Der metalloïde Charakter des Bors zeigt sich besonders in der Fähigkeit, mit Wasserstoff eine flüchtige Verbindung einzugehen; cf. pag. 31. Der **Borwasserstoff,** BH_3, bildet sich beim Zersetzen von Bormagnesium, welches durch Erhitzen von Bor oder Bortrioxyd mit Magnesium erhalten wird, vermittelst Salzsäure. Er ist ein sehr unangenehm riechendes, wenig beständiges Gas und konnte noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Er verbrennt mit heller grüner Flamme unter Abscheidung von **Bortrioxyd,** B_2O_3, Borsäureanhydrid, das in Wasser zu **Borsäure,** $BO_3H_3 = B(OH)_3$, [Acidum boricum sive boracicum], sich auflöst. In der Natur findet sich die Borsäure als »Sassolin«, ferner in manchen Mineralwässern (Aachen, Wiesbaden), dann entströmt sie in den »Maremmen« [1]) Toscana's mit Wasserdämpfen — »Fumarolen«, »Suffionen« — aus Erdspalten, namentlich bei Monte Cerboli, und kommt auch in Form von Salzen vor; (siehe oben). In Toscana gewinnt man die Borsäure durch Einleiten der Fumarolen (Suffionen) in gemauerte, mit Wasser angefüllte Bassins (Lagunen). Diese sind derart angeordnet, dass die entstehende Borsäurelösung aus den höher gelegenen in die niedriger angelegten abfliessen kann, so dass das letzte Bassin eine concentrirte Borsäurelösung enthält. Durch Verdampfen in Bleipfannen, deren Boden von heissen Fumarolen-Dämpfen erwärmt wird,[2]) erhält man die rohe Borsäure, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Chemisch reine Borsäure wird dargestellt, indem man eine Lösung von Borax, $B_4O_7Na_2 \cdot 10\,H_2O$, in vier Theilen kochenden Wassers mit starker Salzsäure bis zur sauren Reaction

Kohle im Stickstoff oder in der Luft; er ist ein weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen mit glänzend grünlich-weissem Licht phosphorescirt. Leitet man über Borstickstoff bei 200° Wasserdampf, so zerfällt er in Borsäure und Ammoniak: $BN + 3\,H\text{-}OH = B(OH)_3 + NH_3$.

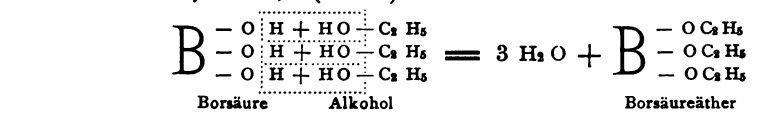
[1]) Auch in anderen vulkanischen Gegenden, wie in Californien, auf der Insel Volcano, enthält der ausströmende Wasserdampf Borsäure.

[2]) Erst durch Benützung dieser natürlichen Wärmequelle wurde die Gewinnung der Borsäure in Toscana rentabel.

versetzt: $B_4O_7Na_2 + 2ClH = B_4O_7H_2 + 2NaCl$; $B_4O_7H_2 + 5H_2O = 4B(OH)_3$; beim Erkalten krystallisirt die Borsäure, $B(OH)_3$, als farblose, perlglänzende, fettig anzufühlende Schuppen aus, welche nochmals umkrystallisirt werden. Die Borsäure löst sich in 25 Theilen Wasser von 14° und 3 Theilen Wasser von 100°. Ihre Lösung reagirt auf Lackmuspapier nur schwach sauer, sie bräunt, aber erst nach dem Austrocknen,[1]) Curcumapapier: *charakteristisch für Borsäure.* Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich Borsäure mit den Wasserdämpfen. Auch in Alkohol ist Borsäure löslich; die alkoholische Lösung[2]) brennt mit schön grüner Flamme. Die gleiche Flammenfärbung beobachtet man beim Einführen von Borsäure am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsen-Brenners; borsaure Salze müssen, um die »grüne Färbung« zu erzeugen, vor dem Einführen in die Flamme mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet werden: *Reactionen auf Borsäure und Borate.*[3]) Erhitzt, verliert die Borsäure bei 100° ein Mol. Wasser und

[1]) Alkalien bräunen das gelbe Curcumapapier sofort, Säuren lassen aber die Braunfärbung wieder verschwinden, während die rothbraune Färbung durch Borsäure von Säuren nicht verändert und durch Alkalien blauschwarz wird! Diese Reaction auf Borsäure ist namentlich dann sehr charakteristisch, wenn man eine *schwach salzsaure Lösung* der Säure oder ihrer Salze dazu verwendet. Nur darf man nicht vergessen, dass auch concentrirte Schwefelsäure das gelbe Curcumapapier, wahrscheinlich in Folge einer Wasserentziehung, braun färbt.

[2]) Die alkoholische Lösung der Borsäure enthält Borsäure-Triäthyläther, $B(OC_2H_5)_3$:



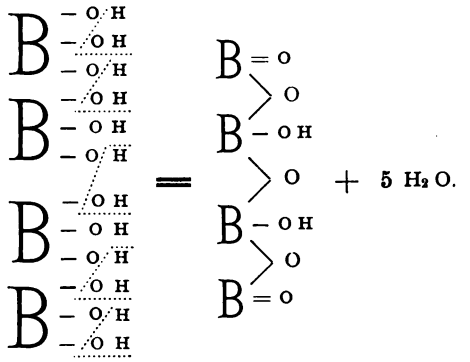
Die analoge Bildung des Borsäuretrimethyläthers, $B(OCH_3)_3$, aus Borsäure und Methylalkohol (CH_3—OH), wird benützt zur Bestimmung der Borsäure, um die Borsäure quantitativ aus einer Lösung abzudestilliren.

[3]) Die freie Borsäure *unterscheidet* sich von den Boraten dadurch, dass sie in Alkohol sich auflöst, in welchem die Borate unlöslich sind, und, dass sie die nichtleuchtende Flamme direct grün färbt, während die Borate die grüne Flammenfärbung erst nach dem Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure hervorrufen!

geht über in *Metaborsäure*, BO_2H[1]), welche bei 140° in *Tetraborsäure*, $B_4O_7H_2$,[2]) verwandelt wird. Beim Glühen entsteht *Bortrioxyd*, B_2O_3, Borsäureanhydrid[3]) (siehe oben), als zähe Schmelze, die zu einer glasartigen, sehr hygroskopischen Masse vom spec. Gew. 1.8 erstarrt. Mengt man dasselbe innig mit Kohle und leitet über das glühende Gemenge Chlor, so bildet sich **Borchlorid**, BCl_3, eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 1.35, Siedep. 18.23°: $B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = 2\,BCl_3 + 3\,CO$. Es raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Salzsäure: $BCl_3 + 3\,H\text{-}OH = B(OH)_3 + 3\,ClH$. Beim Erwärmen eines Gemenges von Bortrioxyd mit Fluss-

---

[1]) $B(OH)_3 = BO(OH) + H_2O$.
Bei 100° Metaborsäure.

[2])

$= B_4O_5(OH)_2 + 5\,H_2O$.
Bei 140° Tetraborsäure.

[3]) $2\,B(OH)_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O$.
In der Glühhitze Bortrioxyd.

Da das Bortrioxyd ziemlich feuerbeständig ist, so zersetzt es in der Glühhitze Carbonate, Nitrate, Sulfate, etc. unter Bildung von Boraten.

spath, $CaFl_2$, und concentrirter Schwefelsäure entweicht **Borfluorid,** BFl_3, als farbloses an der Luft stark rauchendes Gas,[1]) das sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure,[2]) BFl_4H, umsetzt: $4\,BFl_3 + 3\,H_2O = 3\,BFl_4H + B(OH)_3$. Die Bildungsweise und letztere Reaction des Borfluors beleuchtet treffend die Analogie des Bors mit dem Silicium. Das Auflösen von Bortrioxyd resp. Borsäure in Alkalien liefert nun nicht die normalen Borate, von denen nur das Magnesiumsalz, $(BO_3)_2Mg_3$, bekannt ist, sondern die **Tetraborate,** wodurch die Tendenz zur Bildung von Polyborsäuren, welche das Bor weiterhin dem Silicium an die Seite stellt, deutlich hervortritt; cf. pag. 168. So gehen auch die Alkalimetaborate, BO_2R,[3]) leicht in Tetraborate über und das gewöhnlichste Salz der Borsäure, der Borax,[4]) $B_4O_7Na_2 \cdot 10\,H_2O$, ist gleichfalls ein Tetraborat.

---

[1]) $CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$; $B_2O_3 + 6\,HFl = 2\,BFl_3 + 3\,H_2O$.

[2]) Die Constitution der Borfluorwasserstoffsäure ist analog jener der Goldchlorwasserstoffsäure; cf. pag. 121, Anm. 3.

[3]) Kaliummetaborat, BO(OK), entsteht durch Zusammenschmelzen von Borsäure, $B(OH)_3$, mit Kaliumcarbonat, CO_3K_2. Es bildet undeutliche Krystalle, die sich leicht in das Tetraborat, $B_4O_7K_2$, welches mit 5 Wasser krystallisirt, verwandeln.

[4]) Beim Erhitzen am Platindraht bläht sich Borax stark auf indem das Krystallwasser entweicht und eine lockere weisse Masse, gebrannter Borax (Borax usta), entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen zu farblosem »Boraxglas« schmilzt und beim Erkalten eine Perle bildet: »Boraxperle«. Die meisten Metalloxyde lösen sich in diesem schmelzenden Glase zu Doppelboraten — z. B.: $B_4O_7Na_2 + CuO = 2\,BO_2Na \cdot (BO_2)_2Cu$ — und manche unter ihnen ertheilen der Boraxperle eine charakteristische Färbung: *Cobaltoxyde* färben die Perle blau, *Kupferoxyd* smaragdgrün, *Kupferoxydul* roth, *Chromoxyde* grün, *Manganoxyd* amethystviolett, *Nickeloxyd* gelbbraun, *Eisenoxyd* rothbraun, *Uranoxyd* gelbgrün fluorescirend. — Concentrirte Boraxlösung gibt mit Calciumsalzen einen weissen Niederschlag von Calciumtetraborat, B_4O_7Ca, welcher in Säuren, Ammoniak, in Salzen und viel Wasser löslich ist. Mit concentrirter Silberlösung erhält man einen weissen Niederschlag von Silbertetraborat, $B_4O_7Ag_2$, der durch viel Wasser besonders beim Erwärmen braun wird, da sich Silberoxyd, Ag_2O, abscheidet: $B_4O_7|\overline{Ag_2 + O}|H_2 = B_4O_7H_2 + Ag_2O$; $B_4O_7H_2 + 5\,H_2O = 4\,B(OH)_3$. In verdünnter Lösung bildet sich daher sofort Silberoxyd! Vgl. über Borax pag. 97 f.

Aluminium.

Al = 27.0

Das Aluminium ist nach dem Sauerstoff und Silicium auf unserem Planeten am weitesten verbreitet. Als Oxyd, Al_2O_3, bildet es den Korund, Rubin, Saphir und, weniger rein, den Smirgel; Oxydhydrate sind der Diaspor, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, Bauxit, $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$. Vorwiegend findet es sich aber, mit Kieselsäure verbunden, in einer grossen, fast unzählbaren Menge von Doppelsilicaten, unter welchen der Kalifeldspath oder Orthoklas, Si_3O_8AlK, die erste Stelle einnimmt; derselbe ist ein Hauptbestandtheil des Granits, Gneises, Syenits, Porphyrs etc. Durch Verwitterung derartiger feldspathführender und eisenhaltiger Gesteine entsteht der gewöhnliche Thon, durch Verwitterung des Feldspaths selbst der Porzellanthon oder Kaolin. Andere wichtige Doppelsilicate sind die Glimmer, die Granate u. s. w. Als Kryolith, $AlFl_3 \cdot 3\,FlNa$, ist Aluminium vorhanden in mächtigen Ablagerungen auf Grönland. — Trotz der grossen Verbreitung des Aluminiums im Boden enthalten nur wenige Pflanzen dies Element, welches im Thierkörper gar nicht vorkommt.

Das metallische Aluminium wurde früher durch Glühen von Aluminiumchlorid mit Natrium erhalten: $AlCl_3 + 3\,Na = Al + 3\,ClNa$, jetzt gewinnt man es durch Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith und Flussspath, wobei die Thonerde glatt in Aluminium und Sauerstoff zerfällt. Aluminium ist ein fast silberweisses, glänzendes, dehnbares Metall vom spec. Gew. 2.6, das sich zu Draht ausziehen und in ganz dünne Blättchen schlagen lässt. Es schmilzt bei ungefähr 700° und verändert sich dabei kaum an der Luft; erhitzt man aber Aluminiumblättchen im Sauerstoff so verbrennt es mit hellem Licht. Aluminiumfolie zersetzt Wasser schon bei 100°. Salpetersäure wirkt auf Aluminium nicht ein, cf. pag. 124; concentrirte Schwefelsäure löst es beim Kochen;[1]) von Salzsäure wird es

[1]) $3\,SO_4H_2 + Al_2 = Al_2O_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O$; $Al_2O_3 + 3\,SO_4H_2 = (SO_4)_3Al_2 + 3\,H_2O$.

schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung gelöst; auch in Alkalilaugen löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff; vgl. bei Zink, pag. 151, Anm. 1. Das Aluminium wird benützt zur Herstellung von wissenschaftlichen Apparaten, Schmucksachen etc., ob aber Aluminiumgefässe zur Aufbewahrung von Speisen, Getränken u. s. f. dienen können, muss weiteren Erfahrungen in der Praxis anheimgestellt bleiben. Die Aluminiumbronce, die sich durch grosse Härte, Beständigkeit, Glanz, goldähnliche Farbe auszeichnet, wurde bereits pag. 101, Anm. 1 erwähnt.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3, welches wegen seines »erdartigen« Aussehens »Thonerde« genannt wird, bildet, durch Glühen von Aluminiumhydroxyd dargestellt, eine weisse, amorphe, nur im Knallgasgebläse schmelzbare Masse. Schwach geglüht löst es sich noch in Säuren und Alkalilaugen, nach starkem Glühen ist es aber darin unlöslich, analog der natürlich vorkommenden krystallisirten Thonerde: Korund,[1]) farblose, durchsichtige hexagonale Krystalle, und dessen Varietäten, Rubin (roth), Saphir (blau). Durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien resp. mit primärem Kaliumsulfat, SO_4KH, kann man jedoch das Aluminiumoxyd in lösliche Form überführen.[2]) Die Thonerde ist der Repräsentant der »eigentlichen Erden«, indem die erdartigen Oxyde in ihrem Verhalten mehr oder weniger der Thonerde gleichen.[3])

[1]) Korund ist nach dem Diamant der härteste Körper; cf. pag. 172, Anm. 3.

[2]) a) $Al_2O_3 + 6\,KOH = 2\,Al(OK)_3 + 3\,H_2O$;
b) $Al_2O_3 + 3\,K_2CO_3 = 2\,Al(OK)_3 + 3\,CO_2$;
c) SO_4KH
SO_4KH geglüht $= SO_4K_2 + SO_3 + H_2O$,

$Al_2O_3 + 3\,SO_3 = (SO_4)_3Al_2$ — $(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 24\,H_2O =$ Alaun, der in Lösung geht.

[3]) Die Thonerde, Al_2O_3, ist eine sehr schwache Base, so dass die Lösungen ihrer Salze, selbst ihrer basischen Salze, sofern dieselben nur in Wasser löslich sind, sauer reagiren. Beim Glühen verlieren die Thonerdesalze mit flüchtigen Säuren letztere vollständig und mit sehr schwachen Säuren, wie Kohlensäure, geht die Thonerde überhaupt keine Verbindung ein.

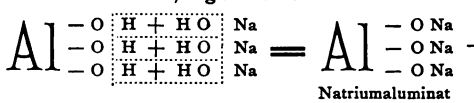
Ammoniak, NH_3, fällt aus Thonerdesalzen **Aluminiumhydroxyd,** $Al(OH)_3$, Aluminium hydratum, als farblosen gequollenen, etwas durchscheinenden Niederschlag,[1]) der beim Trocknen hornartig, meist gelblich bis grau wird und auf Pflanzenfarben nicht reagirt.[2]) In Säuren löst sich das Hydroxyd zu *Aluminiumsalzen,*[3]) in Alkalilaugen zu den sog. *Aluminaten,*[4]) in welchen

---

[1]) Aluminiumhydroxyd wird ausser durch Ammoniak aus Aluminiumsalzen auch noch gefällt durch Alkalien, welche, im Ueberschuss zugesetzt, das Hydroxyd auflösen, dann durch Schwefelammonium — $Al_2(SO_4)_3 + 3\,(NH_4)_2S = Al_2S_3 + 3\,SO_4(NH_4)_2$; das gebildete *Aluminiumsulfid* wird aber durch Wasser sofort zersetzt: $Al_2S_3 + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S$ — ferner durch Alkalicarbonate — $Al_2(SO_4)_3 + 3\,CO_3Na_2 = Al_2(CO_3)_3 + 3\,SO_4Na_2$; Aluminiumoxyd liefert jedoch mit Kohlendioxyd keine beständige Verbindung, so dass das Carbonat sofort weiter zerfällt: $Al_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2$ — schliesslich durch geschlämmtes kohlensaures Baryum, — $2\,AlCl_3 + 3\,CO_3Ba + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,BaCl_2 + 3\,CO_2$: *Trennung von Mangan und Zink.* Das geschlämmte kohlensaure Baryum ist überhaupt ein Reagens auf dreiwerthige Metalle, da es in der Kälte nur Hydroxyde der Form $\overset{III}{R}(OH)_3$ auszufällen vermag! — Alle diese Reactionen auf Aluminium treten jedoch nicht ein bei Gegenwart von Weinsäure; cf. pag. 183 f.

[2]) Wird das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt, dann ist die Fällung quantitativ.

[3]) Beim Lösen in Salzsäure und Abdampfen resultiren die weissen, zerfliesslichen Krystalle von **Aluminiumchlorid,** $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, die beim Erhitzen in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd zerfallen; cf. pag. 146. Das *wasserfreie Aluminiumchlorid* muss daher auf andere Weise dargestellt werden. Man erhält es analog den entsprechenden Chloriden von Bor, Silicium etc. durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kohle und Aluminiumoxyd auf Weissgluth im Chlorstrom: $Al_2O_3 + 3\,C + 6\,Cl = 2\,AlCl_3 + 3\,CO$. Nach Seubert und Pollard entsteht es beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Aluminium. Es bildet weisse, zerfliessliche, hexagonale Blättchen, die gegen 183° sieden; an feuchter Luft stösst es Salzsäuredämpfe aus. Mit Alkalichloriden liefert es wohlcharakterisirte Doppelsalze, wie $AlCl_3 \cdot ClNa$, $AlCl_3 \cdot ClK$, welche am einfachsten als Salze einer »Aluminiumchlorwasserstoffsäure«, $AlCl_4H$, betrachtet werden; vgl. Goldchlorwasserstoffsäure, pag. 121.

[4])


Die Lösung des Aluminates ist beim Kochen beständig. Durch Erhitzen mit Salmiak, $ClNH_4$, wird Aluminiumhydroxyd

das Aluminiumhydroxyd die Rolle einer Säure spielt: *charakteristisch für Aluminium.* In einer wasserlöslichen Form erhält man Aluminiumhydroxyd durch *Dialyse*[1]) von basischem Aluminiumchlorid.[2])

---

abgeschieden, indem zugleich Ammoniak, NH_3, aus der Flüssigkeit entweicht:

$$Al\begin{matrix}-O\\-O\\-O\end{matrix}\begin{matrix}Na+Cl\\Na+Cl\\Na+Cl\end{matrix}\begin{matrix}NH_3\,H\\NH_3\,H\\NH_3\,H\end{matrix} = Al\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + 3\,NaCl + 3\,NH_3.$$

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, H_2S, oder Kohlendioxyd, CO_2, in die Aluminatlösung scheidet sich ebenfalls Aluminiumhydroxyd aus, da Schwefelalkali resp. kohlensaures Alkali entsteht.

Häufig deriviren die Aluminate von dem wasserärmeren Hydroxyd, AlO(OH), das in der Natur als Diaspor vorkommt:

$Al\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$	$Al\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix}$	$Al\begin{matrix}=O\\-OK\end{matrix}$
»Metaform.«	Natriummetaaluminat.	Kaliummetaaluminat.

Diese »Metaform« liegt auch den Spinellen zu Grunde:

$Al\begin{matrix}=O\\-O\\-O\\=O\end{matrix}\begin{matrix}\\II\\\rangle Mg\\\\\end{matrix}Al$	$Al\begin{matrix}=O\\-O\\-O\\=O\end{matrix}\begin{matrix}\\II\\\rangle Zn\\\\\end{matrix}Al$	$Al\begin{matrix}=O\\-O\\-O\\=O\end{matrix}\begin{matrix}\\II\\\rangle Be\\\\\end{matrix}Al$
Magnesiumspinell.	Gahnit.	Chrysoberyll.

[1]) Graham's »*Dialysator*« ist ein weites cylinderförmiges Gefäss, dessen Boden aus thierischer Haut oder Pergamentpapier besteht. Nach dem Einfüllen der zu dialysirenden Lösung stellt man den Dialysator in ein grösseres Gefäss, das destillirtes Wasser enthält. In Folge von »Osmose« gehen nun Säuren, Salze, überhaupt alle krystallisirbaren löslichen Substanzen, die sog. »*Krystalloïde*«, durch die thierische Haut, das Pergamentpapier in dass äussere Gefäss, wofür Wasser in das innere Gefäss eintritt, während im Dialysator die nicht diffundirbaren Substanzen, die sog. »*Colloïde*« zurückbleiben. Zu letzteren gehört vor allem der Leim, von dessen Namen colla die Bezeichnung »Colloïd« abgeleitet wurde, Gelatine, Gummi, Eiweiss, Stärke, wie die meisten im Thier- und Pflanzenkörper vorkommenden Substanzen. Die mit Hilfe des Dialysators vorgenommene Trennung der Colloïde von den Krystalloïden nennt man **„Dialyse"**. — Eine halbprocentige Lösung des durch Dialyse erhaltenen löslichen Thonerdehydrates — Graham hat derartige Körper »Hydrosole« genannt, im Gegensatz zu den gelatinösen Hydroxyden, den »Hydrogelen« — lässt sich kochen, ohne dass $Al(OH)_3$ abgeschieden würde. Doch fällt $Al(OH)_3$ auf Zusatz der geringsten Menge eines Alkalis, oder von Säuren resp. Salzen aus der Lösung des Thonerde-Hydrosols.

[2]) Basische Salze d. h. die chemische Verbindung eines normalen Salzes mit seiner Base hat man aufzufassen als

Das gelatinöse Aluminiumhydroxyd hat die Eigenschaft, lösliche Substanzen, z. B. Farbstoffe, aus ihrer Lösung beim Ausfällen mit niederzureissen resp. in frischgefälltem Zustande dieselben zu fixiren; darauf beruht die Anwendung der Aluminiumsalze zur Herstellung von »Lackfarben«, sowie ihre Verwendung als »Beizen« in der Färberei. Das normale Hydrat, $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3$, findet sich in der Natur als Hydrargillit. Ausserdem kommt aber noch das Dihydrat, $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O = (HO)_2Al\text{-}O\text{-}Al(OH)_2$, und das Monohydrat, $Al_2O_3 \cdot H_2O = 2\,AlO(OH)$ natürlich vor; ersteres bildet, mit Eisenoxyd gemengt, das in Südfrankreich in grossen Ablagerungen auftretende Mineral Bauxit, letzteres den Diaspor, welcher durch vorsichtiges Erwärmen von $Al(OH)_3$ künstlich erhalten werden kann.

Durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure oder Zersetzen von Kaolin vermittelst Schwefelsäure und Krystallisation der klaren Lösung entsteht **schwefelsaures Aluminium,** $(SO_4)_3Al_2 \cdot 16\,H_2O$, *Aluminiumsulfat* [Aluminium sulfuricum], in Form leicht löslicher, fettig anzufühlender, perlmutterglänzender Blättchen.[1]) In der Färberei führt das Aluminiumsulfat den Namen »schwefelsaure Thonerde« oder »concentrirter Alaun«. Mit Kaliumsulfat verbindet es sich, vgl.

Salze, deren Säurereste theilweise durch Hydroxyle ersetzt sind, was zugleich deren *Constitution* ergibt. Aus dieser Definition folgt auch, dass basische Salze nur bei mehrwerthigen Metallen existiren können. — Basische Aluminiumchloride, z. B. $AlCl_3 \cdot 2\,Al(OH)_3 = 3\,Al(OH)_2Cl$, entstehen beim Lösen von $Al(OH)_3$ in einer Auflösung von $AlCl_3$! In dem »Oxychlorid«, $Al(OH)_2Cl$, sind also »2 Cl« des $Al\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$ ersetzt durch »2 OH«: $Al\begin{matrix}-OH\\-OH\\-Cl.\end{matrix}$

[1]) Das reine Aluminiumsulfat, $(SO_4)_3Al_2 \cdot 16\,H_2O$, ist nicht hygroskopisch. Durch Verunreinigungen steigt der Wassergehalt des Salzes auf 18 H_2O, und dann ist das Salz hygroskopisch. Im Rohr erhitzt, gibt das Salz zuerst Wasser, hierauf Schwefelsäure ab; beim Erhitzen auf Kohle hinterbleibt reines Aluminiumoxyd, unschmelzbar, in der Glühhitze leuchtend; nach dem Befeuchten mit »Cobaltsolution« und nochmaligem Glühen resultirt eine blaue, unschmelzbare Masse, das »Thénard'sche Blau«, Cobaltoaluminat, $Al_2O_3 \cdot 3\,CoO$, resp. $Al_2O_3 \cdot CoO$; *Nachweis des Al:*

pag. 76, zu dem in farblosen regulären Octaëdern krystallisirenden Doppelsulfate, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$, dem **Aluminium-Kalium-Alaun** oder gewöhnlichen **Alaun**[1]) [Alumen],[2]) der sich in 8 Theilen Wasser

---

$$\begin{matrix} Al \begin{matrix} -O \\ -O \\ -O \end{matrix} > Co \\ Al \begin{matrix} -O \\ -O \\ -O \end{matrix} > Co \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} Al \begin{matrix} =O \\ -O \\ -O \\ =O \end{matrix} > Co. \end{matrix}$$

Das Aluminiumsulfat liefert leicht basische Salze, z. B. $(HO)_2Al\text{-}(SO_4)\text{-}Al(OH)_2 \cdot 7\,H_2O$, welches in der Natur als »Aluminit« vorkommt und ebenfalls zur Darstellung von Alaun benützt wird.

[1]) Es werden daher die **Doppelsulfate,** $(SO_4)_3\overset{III}{R}_2 \cdot SO_4\overset{I}{M}_2 \cdot 24\,H_2O$, welche in regulären Octaëdern krystallisiren, allgemein als **„Alaune“** bezeichnet. Dabei ist $\overset{III}{R} = Al, Cr, Fe, Mn$, sowie Ga, In, und, $\overset{I}{M} = K, Rb, Cs, (NH_4)$,*) Na, ferner Ag, Tl. Neben dem Kaliumalaun, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$, sind die bekanntesten der schön krystallisirende, ebenfalls farblose **Ammoniumalaun,** $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 24\,H_2O$, dann der dunkelviolette, fast schwarze **Chromalaun,** $(SO_4)_3Cr_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$, und der blassviolette **Eisenammoniakalaun,** $(SO_4)_3Fe_2 \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 24\,H_2O$. Ihre *Constitution* wird veranschaulicht durch:

$$\begin{matrix} Al \begin{matrix} =(SO_4) \\ >(SO_4) \\ -(SO_4K) \end{matrix} \\ Al \begin{matrix} -(SO_4K) \\ -(SO_4K) \end{matrix} \end{matrix} \cdot 24\,H_2O, \text{ oder } Al \begin{matrix} =(SO_4) \\ -(SO_4K) \end{matrix} \cdot 12\,H_2O,$$

wenn, wie dies häufig geschieht, die Alaun-Formel halbirt wird.

*) Das einwerthige Radical »*Ammonium*«, NH_4, besitzt dieselbe chemische Function wie *Kalium, K;* siehe bei Stickstoff.

[2]) Zur technischen Gewinnung des Alauns dienen folgende Methoden: 1. Alaunstein wird erhitzt und hierauf mit heissem Wasser ausgezogen; Alaun geht in Lösung, Aluminiumoxyd bleibt zurück; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Combinationen des Octaëders mit dem Würfel — »Römischer Alaun«. 2. Alaunschiefer, ein Eisenkies (FeS_2) und Braunkohle führender, schiefriger Thon, wird geröstet, alsdann, mit Wasser durchfeuchtet, längere Zeit der Luft ausgesetzt; dadurch oxydirt sich das FeS_2 zu SO_4Fe und SO_4H_2, welche letztere auf den Thon zersetzend einwirkt: $FeS_2 + 7\,O + OH_2 = SO_4Fe + SO_4H_2$; $(SiO_3)_3Al_2 + 3\,SO_4H_2 = Al_2(SO_4)_3 + 3\,SiO_3H_2$. Man laugt mit Wasser aus, zerstört das Eisensalz durch Abdampfen, setzt zur Lauge Kaliumsulfat und lässt krystallisiren. 3. Gepulverter Bauxit wird mit Soda erhitzt, das entstandene Natriumaluminat in Wasser gelöst, durch Einleiten von Kohlendioxyd in die geklärte Lösung Aluminiumhydroxyd abgeschieden, und die gebildete

von mittlerer Temperatur resp. in $^1/_3$ kochendem Wasser löst; diese Lösung besitzt saure Reaction, cf. pag. 178, Anm. 3, und einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert durch stärkeres Erhitzen unter Aufblähen alles Wasser und hinterlässt eine weisse poröse Masse, den gebrannten Alaun [Alumen ustum], der sich in Wasser nur langsam wieder auflöst. Fügt man zur heissen Lösung des Alauns wenig Alkalicarbonat, so dass der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder löst, dann krystallisirt der Alaun beim Erkalten in Würfeln: »cubischer Alaun«. Mit mehr Alkalicarbonat entstehen basische Salze, zu welchen auch der natürlich vorkommende Alaunstein oder Alunit, $3\,[(HO)_2Al\text{-}(SO_4)\text{-}Al(OH)_2]\cdot SO_4K_2$, gehört. Letzterer findet sich bei Tolfa in der Nähe von Rom, in Ungarn und dient zur Alaun-Gewinnung.

Wird eine vermittelst Soda neutralisirte Aluminiumsalzlösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natrium, $C_2H_3O_2Na$, versetzt und, nach dem Verdünnen, gekocht, so fällt alles Aluminium als Hydroxyd, $Al(OH)_3$,[1]) aus: *Trennung von Mangan und Zink.*

Weinsäure, $C_4H_6O_6$, fällt Aluminiumsalze nicht; ist Weinsäure, Citronensäure und ähnliche Substanzen in genügender Menge vorhanden, so wird das Aluminium

---

Soda wiedergewonnen; vgl. die Verarbeitung von Kryolith auf Soda, pag. 96 f. Das Aluminiumhydroxyd löst man hierauf in Schwefelsäure, und krystallisirt nach Zusatz von Kaliumsulfat.

[1]) Z. B. $AlCl_3 + 3\,NaC_2H_3O_2 = Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\,ClNa$; das zuerst gebildete Aluminiumacetat, $Al(C_2H_3O_2)_3$, das aus diesem Grunde auch in der Färberei vielfach Verwendung findet, wird durch Kochen mit Wasser oder durch Wasserdampf zersetzt:

$$Al\begin{matrix}-C_2H_3O_2+H-OH\\-C_2H_3O_2+H-OH\\-C_2H_3O_2+H-OH\end{matrix} = Al\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + 3\,C_2H_4O_2.$$

Essigsäure.

In der gleichen Weise verhalten sich noch die Acetate des dreiwerthigen Chroms und Eisens, während die Acetate des zweiwerthigen Mangans und Zinks beim Kochen ihrer Lösung keine Zersetzung erleiden.

durch die gewöhnlichen Fällungsmittel[1]) nicht mehr niedergeschlagen!

Phosphorsaures Natrium, PO_4Na_2H, erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag von **phosphorsaurem Aluminium,** $PO_4Al \cdot 4\,H_2O$, *Aluminiumphosphat,* welches in Mineralsäuren und Alkalien leicht löslich ist.

Wie pag. 177 erwähnt, bilden sich durch Verwitterung der natürlich vorkommenden Aluminiumdoppelsilicate, z. B. Leucit, $(SiO_3)_2AlK$, Albit, Si_3O_8AlNa, Orthoklas, Si_3O_8AlK, Glimmer u. s. w., die Thonlager, indem unter dem Einfluss der Atmosphärilien (Wasserdampf, Kohlendioxyd) die Alkalimetalle als Silicate, die alkalischen Erden als Bicarbonate gelöst und vom Wasser weggeführt werden, wodurch das unlösliche Aluminiumsilicat als »Thon« zurückbleibt. Reines **kieselsaures Aluminium,** *Aluminiumsilicat* [Bolus alba, Argilla], $2\,(SiO_4AlH) \cdot H_2O$ oder $(SiO_3)_3Al_2 \cdot Al_2O_5H_4$, ist weiss und führt den Namen Porzellanthon, Kaolin. Thon bildet, mit Wasser angerührt, eine plastische Masse, welche getrocknet und bei hoher Temperatur gebrannt, zusammensintert, hart, aber porös wird. Um die Poren des Thons auszufüllen, setzt man dem feingeriebenen Thon ein schmelzbares Silicat z. B. Feldspath zu; bei starkem Glühen schmilzt der Feldspath und, indem er in die Poren des Thons einfliesst, entsteht so eine durchscheinende, glänzende Masse, das *Porzellan.*[2])

---

[1]) Nicht einmal Schwefelammon vermag aus einer solchen Lösung das Aluminium abzuscheiden. Um das Aluminium unter diesen Umständen nachweisen zu können, ist es nöthig, die organische Substanz durch nicht zu starkes Glühen zu zerstören, bevor man weiter auf Aluminium prüft!

[2]) Das Steinzeug nähert sich dem Porzellan insofern, als es ebenfalls aus Thon mit einem Flussmittel zusammengesetzt ist. — Fayence ist nach dem ersten Brennen porös und klebt an der Zunge; es erhält eine durchsichtige Glasur, bestehend aus Borax, Quarz, Soda und Bleioxyd. Die gewöhnliche Töpferwaare wird nur aus unreinem Thon hergestellt und ist durch Eisenoxyd etc. gelb, braun, roth gefärbt; sie erhält meist eine leicht schmelzbare Bleiglasur. Aus Thon fertigt man noch die sog. hessischen Tiegel, Chamotte-Tiegel u. s. f., ferner die Passauer Schmelztiegel (mit einem Zusatz von Graphit) und schliesslich die verschiedenen Arten Ziegel. — Unglasirtes Porzellan heisst »Biscuit-Porzellan«.

Cement ist wahrscheinlich ein Doppelsilicat von Calcium und Aluminium; cf. pag. 128, Anm. 1.

Auch der blaue Lasurstein, *lapis lazuli*, ist ein Doppelsilicat von Aluminium mit Natrium, das ausserdem noch Schwefel enthält; seine Constitution kennt man bis jetzt noch nicht. Er wird als Edelstein sehr geschätzt und sein schön blaues Pulver kam früher unter dem Namen »Ultramarin« als kostbare Substanz in den Handel. Gegenwärtig stellt man letzteres künstlich dar durch Erhitzen eines Gemenges von Thon, Soda oder Natriumsulfat, Schwefel und Holzkohle.[1])

Bei den Elementen der IV. Gruppe:

2. Kohlenstoff,
3. Silicium,
4. Titan,
5. Germanium,
6. Zirconium,
7. Zinn,
8. Cer,[2])
11. Blei,
12. Thorium,[3])

---

[1]) Zuerst wird bei Luftabschluss erhitzt, wobei eine grüne Masse — das »grüne Ultramarin« entsteht. Dies wäscht man mit Wasser und erhitzt es nach dem Trocknen mit Schwefelpulver bei Luftzutritt gelinde bis zum Auftreten der gewünschten Blaufärbung — »blaues Ultramarin«. Salzsäure zersetzt das Ultramarin, indem die blaue Farbe unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Schwefelwasserstoff verschwindet, weshalb im Ultramarin neben dem Natriumaluminiumsilicat noch die Existenz eines Natriumpolysulfides angenommen wird. Auch »violettes« und »rothes Ultramarin« lässt sich darstellen, wenn man über das gewöhnliche Ultramarin zwischen 100 bis 150° Luft und Chlorwasserstoff leitet.

[2]) Das *Cer*, Ce = 141.1, bildet, entsprechend der für die IV. Gruppe charakteristischen Oxydform, $\overset{IV}{R}O_2$, das Dioxyd, CeO_2, ein weisses, schwach gelbstichiges Pulver, dessen Salze, die Cerisalze, roth oder gelb sind. Vom Cer kennt man noch das Oxyd, $\overset{III}{Ce_2}O_3$, ein bläulich graues Pulver, das mehr basische Natur besitzt als das Dioxyd und die Cerosalze liefert; vgl. auch pag. 169, Anm. 1.

[3]) Vgl. pag. 37, Anm. 1.

welche vorwiegend Verbindungen der Form, $\overset{IV}{R}O_2$ resp. $\overset{IV}{R}X_4$, geben, kommt der metalloïde Habitus mehr zum Vorschein, obwohl im Allgemeinen ähnliche Verhältnisse obwalten wie in der III. Gruppe; cf. pag. 168 f. Das typische Element der Gruppe, der Kohlenstoff, ist ein wahres Metalloïd, gleich dem Silicium, dem Element mit »niedrigstem Atom-Gewicht« in den unpaaren Reihen, was sich schon durch die Fähigkeit zur Bildung der Hydrüre, CH_4 resp. SiH_4, kundgibt. Aber gerade dadurch unterscheidet sich die IV. Gruppe von der III., denn in der letzteren hält den dem Silicium analogen Platz das Aluminium, ein Leichtmetall, besetzt, und nur der sowohl schwach basische, als auch schwach saure Charakter seines Oxydes, Al_2O_3, verräth den Uebergang zu dem hauptsächlich als schwache Säure fungirenden Siliciumdioxyd, SiO_2, welches gar keine basischen Eigenschaften mehr aufweist. In Uebereinstimmung mit den Beziehungen der III. Gruppe gehören jedoch die weiteren Elemente der »Silicium-Reihe«, das Germanium, Zinn, Blei zu den Schwermetallen, wenn auch, in Folge ihrer Analogie mit dem Silicium, ihre Dioxyde, GeO_2, SnO_2, PbO_2, mehr metalloïden Charakter besitzen, als dies bei den Oxyden, R_2O_3, der Schwermetalle Gallium, Indium, Thallium, den entsprechenden Gliedern der »Aluminium-Reihe« der Fall ist. Dann zeigen die Dioxyde, RO_2, von Titan,[1])

[1]) Das *Titan*, Ti = 48.0, ist ziemlich selten, es findet sich, analog dem Zinn, in Form des Dioxydes, TiO_2, als Rutil, Anatas, Brookit und in Titanaten—Perowskit, TiO_3Ca, Titaneisen, TiO_3Fe. Das metallische Titan wird durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre als graues Pulver erhalten: $TiFl_6K_2 + 4\,Na = Ti + 4\,FlNa + 2\,FlK$; an der Luft verbrennt es und zersetzt Wasser beim Kochen. Das Chlorid, $TiCl_4$, eine farblose Flüssigkeit raucht an der Luft und zersetzt sich dabei in Salzsäure und Titansäure, $Ti(OH)_4$. Letztere scheidet sich aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Ammoniak ab als weisses amorphes Pulver, das über Schwefelsäure ein Mol. Wasser verliert: $TiO(OH)_2$. Beide Hydroxyde geben beim Glühen weisses amorphes Titandioxyd, TiO_2, welches, im Wasserstoffstrom erhitzt, zu dem Oxyd, Ti_2O_3, reducirt wird. Die Hydroxyde, $Ti(OH)_4$ resp. $TiO(OH)_2$, sind sowohl schwache Säuren — sie lösen sich in Alkalien zu

Zircon,[1]) (Cer) und Thorium,[2]) also der Metalle der paaren Reihen, entschieden mehr basischen Charakter, als jene von Germanium, Zinn und Blei, ein Verhältniss, das auch bei den Oxyden der Elemente der »Scandium-Reihe« gegenüber denjenigen der »Aluminium-Reihe« vorhanden ist; cf. l. c. Als typisches Element steht der Kohlenstoff dem Silicium sehr nahe, wie dies aus den Eigenschaften der Körper selbst und ihrer Verbindungen deutlich hervorgeht; cf. pag. 27.

Kohlenstoff.

C = 12.0.

Der Kohlenstoff, Carboneum, kommt natürlich in freiem Zustande vor, und zwar als Diamant und Graphit. Er ist ferner ein nie fehlender Bestandtheil der organischen Körper, welche beim Glühen unter Luftabschluss einen Theil des Kohlenstoffs in Form amorpher Kohle hinterlassen. Darum findet sich der Kohlenstoff auch in den fossilen, durch langsame Verwesung von pflanzlichen Gebilden entstandenen Producten, wie Torf,

---

Titanaten, wie TiO_3K_2 — als auch schwache Basen, z. B. $(SO_4)_2Ti \cdot 3H_2O$, normales Sulfat; $SO_4(TiO)$, basisches Sulfat. Die Verbindungen des Sesquioxydes, Ti_2O_3, sind meist grün oder violett, die Salze des ausserdem noch existenzfähigen Monoxydes, TiO, schwarz oder braun. Mit Stickstoff verbindet sich das Titan leicht in verschiedenen Verhältnissen.

[1]) Das *Zircon*, Zr = 90.5, findet sich nur selten in dem gleichnamigen Mineral Zircon, (Hyacinth), SiO_4Zr. Das dem Titan analog dargestellte metallische Zircon hat das spec. Gew. 4.15. Seine Verbindungen sind jenen des Titans sehr ähnlich, doch löst sich die Zirconsäure, $Zr(OH)_4$, nicht mehr in Alkalilaugen und geht nur mit schmelzendem Alkali in Lösung. Das Zirconsulfat, $(SO_4)_2Zr$, eine weisse Masse, ist in heissem Wasser löslich.

[2]) *Thorium*, Th = 232.5, ein ebenfalls seltenes Element, ist enthalten im Thorit, Orangit, Monazit und ähnlichen Mineralien. Das Metall erhält man durch Glühen von Kaliumthorchlorid, $ThCl_6K_2$, mit Natrium als weissgraues mikrokrystallines Pulver vom spec. Gew. 11.0. Entsprechend dem hohen Atom-Gewicht des Thoriums hat das Thordioxyd, die »Thorerde«, ThO_2, nur mehr basischen Charakter. Das Sulfat, $(SO_4)_2Th$, krystallisirt mit 9 Wasser monoklin. — Es wächst also in der Reihe, Ti, Zr, Th, die Basicität der Oxyde, RO_2, successive mit dem Atom-Gewicht; cf. pag. 31.

Braunkohle, Steinkohle, Anthracit. Gebunden an Wasserstoff, bildet er das Steinöl oder Petroleum, sowie den Asphalt. In der Luft ist der Kohlenstoff enthalten als Kohlendioxyd, CO_2, das seinerseits in Verbindung mit Kalk, Magnesia, als Marmor, Kalkstein, Dolomit sich an dem Aufbau vieler Mineralien und ganzer Gebirgszüge betheiligt. In seinen drei *allotropen Modificationen,*[1]) dem krystallisirten Diamant,[2]) dem krystallin-amorphen Graphit,[3]) der amorphen

---

[1]) Wenn Körper bei gleicher chemischer Zusammensetzung ein verschiedenes Verhalten aufweisen, so werden sie »isomere« genannt. Die Isomerie (von ἴσος, gleich, μέρος Theil) der elementaren Körper bezeichnet man als »*Allotropie*« (von ἄλλος, anderer, τρόπος, Beschaffenheit); häufig wird dieselbe dadurch veranlasst, dass die Anzahl der Atome im Molekül der allotropen Modificationen verschieden gross ist.

[2]) Der **Diamant** kommt hauptsächlich in Ostindien, Brasilien, am Capland vor; er findet sich meist in angeschwemmtem Boden, seltener eingewachsen in einem Glimmerschiefer »Itacolumit« (Brasilien), in einem Talkschiefer »Xanthophyllit« (Ural). Er krystallisirt regulär, in der Form des Hexakisoctaëders, cf. pag. 26, Anm., des Hexakistetraëders, manchmal in der des Octaëders. Die Krystalle sind gewöhnlich farblos und durchsichtig; aber es treten auch graue, braune, gelbe, seltener blaue, rothe und schwarze Diamanten auf. Das spec. Gew. des Diamanten beträgt 3.5; er besitzt einen eigenthümlichen Glanz, bricht das Licht stärker und ist härter (cf. pag. 172, Anm. 3) als irgend ein anderer Körper. Zwischen den Polen einer starken Batterie erweicht der Diamant etwas und verwandelt sich in eine »graphitähnliche« Masse. In Sauerstoff erhitzt, verbrennt er, wie auch die anderen Modificationen des Kohlenstoffs, zu Kohlendioxyd, CO_2.

[3]) Ein Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat greift den Diamant kaum an, wogegen der **Graphit** beim Erhitzen mit diesem Gemisch zu Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$, oxydirt wird; alkalisches Permanganat führt ihn, sowie den amorphen Kohlenstoff über in Mellitsäure, $C_6(CO\,OH)_6$. Andererseits verbrennt der Graphit beim Erhitzen im Sauerstoffstrom meist schwieriger als der Diamant. In der Natur findet sich der Graphit, welcher auch Plumbago, Reissblei genannt wird, in den ältesten Gebirgsformationen, so am Altai (Sibirien). Zuweilen kommt er in sechsseitigen Tafeln krystallisirt vor, gewöhnlich aber amorph in grauschwarzen, glänzenden, weichen Massen, vom spec. Gew. 2.25, die zur Herstellung von »Bleistiften« benützt werden. Der Graphit ist ein guter Leiter der Wärme und Elektricität. Künstlich kann man Graphit darstellen durch Auflösen von amorpher Kohle in schmelzendem Eisen, aus dem beim Erkalten ein Theil des gelösten Kohlenstoffs in glänzenden, hexagonalen Blättchen sich abscheidet.

Kohle[1]) erscheint der Kohlenstoff als fester, bei den höchsten Temperaturen unveränderlicher Körper, der sehr beständig ist und nur mit Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff sich direct verbindet. Diese Beständig-

[1]) Der **amorphe Kohlenstoff** entsteht bei der sog. »Verkohlung« organischer Substanzen und kommt in der Natur fossil vor. Der reinste amorphe Kohlenstoff ist der Kien- oder Lampenruss, welcher durch Verbrennung kohlenstoffreicher Harze und Oele (Terpentinöl, Sesamöl) bei beschränktem Luftzutritt erhalten wird und zur Herstellung von »Druckerschwärze«, »Tusche« dient. — Die Holzkohle wird dargestellt in »Meilern« oder sie bleibt als Rückstand bei der trockenen Destillation des Holzes, dessen Structur sie noch besitzt. Sie ist sehr porös, weshalb sie Wärme und Elektricität schlecht leitet und die Fähigkeit hat, Gase zu absorbiren, Flüssigkeiten hartnäckig festzuhalten. Es absorbirt z. B. 1 Vol. Holzkohle 90 Vol. Ammoniak, 55 Vol. Schwefelwasserstoff, 9 Vol. Sauerstoff; ferner absorbirt die Holzkohle viele riechende Substanzen und Fäulnissstoffe. Man benützt daher die Holzkohle zum Klären und Filtriren von Wasser, als Desinfectionsmittel, zum Entfuseln des Alkohols u. s. w. Holzkohle ist officinell als Carbo Ligni pulveratus. — Der Holzkohle schliesst sich an die Thierkohle, Carbo animalis (Beinschwarz), welche durch Verkohlen thierischer Substanzen erhalten wird: Blutkohle, Knochenkohle, Spodium, und die das Absorptionsvermögen der ersteren in erhöhtem Masse besitzt. Sie dient namentlich zum Entfärben von Lösungen, im Laboratorium, wie in der Technik. — Coaks (Coke), der Rückstand von der trockenen Destillation der Steinkohlen, bildet eine zusammengesinterte Masse; er ist ein guter Leiter von Wärme und Elektricität. — Gaskohle (Retortenkohle), die sich bei der Gasfabrication an den Wänden der glühenden Retorten abscheidet — sie verdankt ihre Bildung der Zersetzung von Aethylen: $C_2H_4 = CH_4 + C$ — ist sehr hart, zeigt Metallglanz, leitet die Elektricität gut und findet Verwendung bei der Herstellung galvanischer Batterien. — Die fossilen Arten der Kohle sind das Resultat eines langandauernden Verwesungsprocesses der Holzfaser, wobei hauptsächlich Wasserstoff und Sauerstoff entweichen, während der Kohlenstoff-Gehalt relativ zunimmt. Es beträgt letzterer in der reinen Holzfaser ca. 45 Proc., in dem Torf ca. 60 Proc., in der Braunkohle ca. 65 Proc., in der Steinkohle 75 bis 85 Proc. und im Anthracit 96 bis 98 Proc. C; Torf ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsproduct der Holzfaser.

Die amorphe Kohle verbrennt bei höherer Temperatur unter Licht- und Wärmeentwickelung — Heizmaterial — zu Kohlendioxyd, CO_2, unter Hinterlassung etwaiger mineralischer Beimengungen in Form von »Asche«; ferner ist die amorphe Kohle ein energisches Reductionsmittel, da sie in der Glühhitze den meisten Substanzen Sauerstoff entzieht. Das Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat verwandelt die amorphe Kohle schon in der Kälte in braune, wasserlösliche Körper.

keit und geringe Reactionsfähigkeit des Kohlenstoffs lässt sich darauf zurückführen, dass das »Kohlenstoff-Molekül« aus einem grossen Complex engverbundener elementarer Atome besteht.

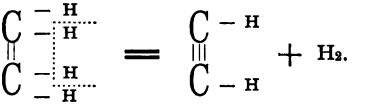
Für die Zugehörigkeit des Kohlenstoffs zu der IV. Gruppe ist besonders charakteristisch die Wasserstoffverbindung, CH_4, das **Methan,** Grubengas oder Sumpfgas. Dasselbe entsteht synthetisch beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf,[1]) gemengt mit Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspähne: $CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S$. Von diesem »einfachsten Kohlenwasserstoff« leiten sich eine fast unbegrenzte Zahl anderer Kohlenwasserstoffe ab, welche ihrerseits wieder die verschiedenartigsten Derivate liefern, so dass die Geschichte des grössten Theiles der Kohlenstoffverbindungen am besten zu einem besonderen Kapitel zusammengefasst wird, welches man nach altem Brauche als *„Organische Chemie"*, cf. pag. 36, bezeichnet. Hier sollen von den Kohlenwasserstoffen nur noch das **Aethylen,** C_2H_4, und das **Acetylen,** C_2H_2, Erwähnung finden, welche zusammen mit dem Methan,[2]) Wasserstoff und Kohlenoxyd im **„Leuchtgas",** dem gasförmigen

---

[1]) Der **Schwefelkohlenstoff,** CS_2, Carboneum sulfuratum, die dem Kohlendioxyd, CO_2, entsprechende Schwefelverbindung, resultirt beim Ueberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Holzkohle als farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit; siehe des Weiteren, Organische Chemie.

[2]) Das Methan besitzt die *Constitution*;

denkt man sich nun zwei Wasserstoffatome aus dem Methan herausgenommen, so entsteht der zweiwerthige Rest, $=CH_2$, und, indem sich zwei dieser Reste vereinigen, das Aethylen, $H_2C = CH_2$. Aus letzterem kann das Acetylen auf folgende Weise abgeleitet werden:



Aethylen Acetylen

Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen enthalten sind. Das Acetylen ist noch insoferne interessant, als es unter dem Einflusse des elektrischen Lichtbogens durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff gebildet wird.

Was nun das Leuchtgas anbetrifft, so verbrennt dasselbe nach dem Entzünden,[1]) mit »leuchtender« Flamme. Das *Leuchten der Flamme* beruht darauf, dass in der Flamme glühende Kohlentheilchen vorhanden sind, welche Licht ausstrahlen und ihre Anwesenheit einer Zersetzung des Aethylens und Acetylens verdanken. Das Methan selbst gibt nämlich eine schwach leuchtende Flamme, weil es zu gasförmigem Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennt, das Aethylen dagegen eine hell leuchtende Flamme, da es bei der Verbrennungstemperatur zunächst zerfällt in Methan und Kohlenstoff — $C_2H_4 = CH_4 + C$, dessen Theilchen in der Flamme auf Weissgluth erhitzt werden. Daraus folgt denn auch, dass eine Flamme[2]) nichts weiter ist

[1]) Um einen Körper zur Entzündung zu bringen, ist eine gewisse Temperatur nothwendig, die »Entzündungstemperatur«. Ein entzündeter Körper brennt gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme immer neue Theilchen desselben auf die Entzündungstemperatur gebracht werden. Durch schnelles Abkühlen lässt sich daher jede Flamme auslöschen. Wenn man ein Drahtnetz über ausströmendes Leuchtgas hält, so kann man aus dem gleichen Grunde über dem Drahtnetz das Gas entzünden, ohne dass die Flamme durch dasselbe hindurchschlägt. Umgekehrt wird eine brennende Flamme von einem Drahtnetz niedergedrückt resp. ausgebreitet, und Versuche haben gelehrt, dass ein Drahtnetz mit 200 Maschen auf den Quadratcentimeter das Gas derartig abkühlt, dass es oberhalb dieses Drahtnetzes nicht mehr brennt. Auf letzteren Thatsachen beruht die Construction der Davyschen Sicherheitslampe, welche eine Gefahr zur Explosion der »schlagenden Wetter« oder »feurigen Schwaden« in Steinkohlenbergwerken auf ein möglichstes Minimum reducirt. Die Davy'sche Sicherheitslampe besteht aus einer gewöhnlichen Oellampe, die von einem Glascylinder umgeben ist; über diesem befindet sich ein Cylinder von Drahtnetz, das noch einen Kamin von Eisenblech umschliesst.

[2]) Ein Verbrennen mit Flamme ist nur möglich, wenn der brennende Körper selbst ein Gas ist oder durch die beim Verbrennen auftretende Hitze gasförmige Producte liefert, wie z. B. die Kohlenstoffverbindungen, Holz, Steinkohle u. s. w. Nicht flüchtige Körper verbrennen deshalb unter Erglühen; z. B. reiner Kohlenstoff, Eisen etc.

als ein brennender Gasstrom[1]) und dass das Leuchten einer Flamme hervorgebracht wird durch Erglühen fein vertheilter fester Substanzen in dem brennenden Gase.[2])

Nach Davy besteht die gewöhnliche, leuchtende Kerzenflamme[3]) aus drei Theilen: 1. aus einem inneren, dunkeln Kegel, der noch unverbrannte Gase enthält; führt man in diesen Theil der Flamme eine Glasröhre ein, so lassen sich die ausströmenden Gase entzünden; 2. aus einem hellleuchtenden Mantel, der den dunkeln Kegel umgibt; hier zerfällt das Aethylen in Methan und Kohlenstoff, das Methan verbrennt und erhitzt dadurch die Kohlentheilchen, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht zur Verbrennung gelangen können, auf Weissgluth; die Anwesenheit der Kohlentheilchen in dem hellleuchtenden Mantel zeigt sich daran, dass beim Einbringen eines kalten Gegenstandes in den leuchtenden Theil der Flamme ersterer sich sofort mit Russ bedeckt; 3. aus einer blauen, fast unsichtbaren Hülle, welche das Ganze einschliesst; in derselben findet vollkommene

---

[1]) Jede chemische Vereinigung, die in der Atmosphäre eines Gases unter Entwickelung von Licht stattfindet, kann daher als »Verbrennung« bezeichnet werden; cf. pag. 45. Die Brennbarkeit ist jedoch eine relative Erscheinung, denn, wie l. c. erwähnt, brennt Wasserstoff sowohl in Sauerstoff, als auch umgekehrt Sauerstoff in Wasserstoff; Leuchtgas brennt in der Luft, es brennt deshalb auch Luft d. h. ihr Sauerstoff im Leuchtgas; etc.

[2]) Letzteres lässt sich dadurch beweisen, dass man in eine nicht leuchtende Flamme feste Körper einführt; die Wasserstoffflamme leuchtet sehr wenig; hält man aber einen Platindraht oder eine Platinkugel in dieselbe, so wird sie durch den glühenden festen Körper stark leuchtend. Ferner verbrennen Magnesium und Zink mit leuchtender Flamme, da ihre Verbrennungsproducte, Magnesium- resp. Zinkoxyd, als nicht flüchtige Körper in dem verbrennenden Metalldampf zum Glühen kommen. Eine technische Verwerthung dieser Thatsachen ist das »Gasglühlicht« von Auer v. Welsbach, bei welchem die Erhitzungsquelle von einem Bunsen'schen Brenner und der Leuchtkörper von einem feinen cylindrischen Netz aus Erden, die ja bei starkem Glühen intensives Licht ausstrahlen, gebildet wird.

[3]) Das Material der Kerzen ist Wachs, Stearin, Paraffin, Talg. Wenn man dem Dochte einer Kerze einen brennenden Körper nähert, so schmilzt das Wachs etc., steigt in dem Dochte durch capillare Anziehung in die Höhe, geht dann in brennbare Dämpfe über, welche verbrennen und dadurch die Flamme bilden.

Verbrennung statt, da der Luft-Sauerstoff in genügender Menge hinzutritt. Bewirkt man das Gleiche bei einer leuchtenden Gasflamme, die übrigens dieselbe Structur wie eine gewöhnliche Kerzenflamme besitzt, indem man das Leuchtgas vor dem Austreten aus der Brenneröffnung mit soviel Luft sich vermischen lässt, als zur vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs nothwendig ist, so wird die Gasflamme ebenfalls schwach bläulich leuchtend, hat aber jetzt eine bedeutend höhere Temperatur.[1]) Gemäss diesem Princip construirte Bunsen den nach ihm benannten Gasbrenner, der wegen seiner vielen Vorzüge gegenüber anderen Erhitzungsquellen überall in den Laboratorien benützt wird; die schwach leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners wirkt oxydirend — »Oxydationsflamme« —, macht man hingegen die Flamme hellleuchtend durch Abschliessen der

[1]) Im Allgemeinen unterscheidet man an einer Flamme: 1. Die *Leuchtkraft;* diese hängt ab von der Menge der festen Körper oder Dämpfe von grosser Dichte — nach Frankland verbrennt Wasserstoff und Sauerstoff unter einem Druck von 20 Atmosphären mit hellleuchtender Flamme —, welche in der Flamme glühen, und von der Temperatur der Flamme; denn es kann das Entleuchten einer leuchtenden Flamme eintreten durch Abkühlung, Verdünnung, energische Oxydation — wie im Bunsen-Brenner —, wogegen man die Wiederherstellung der Leuchtkraft erreicht durch Wärmezufuhr und durch Verdünnen des die Verbrennung unterhaltenden Sauerstoffs mit indifferenten Gasen. 2. Die *Heizkraft;* dieselbe ist bedingt durch die Beschaffenheit des Brennmaterials, durch das richtige Verhältniss zwischen Sauerstoffzufuhr und verbrennender Substanz; die Heizkraft steht in keinem Zusammenhang mit der Leuchtkraft; es hat die Knallgasflamme eine so hohe Temperatur, dass in ihr Platin schmilzt, und doch ist sie kaum sichtbar; auch ist die Temperatur der nicht leuchtenden Bunsen-Flamme bedeutend höher, als die der leuchtenden Gasflamme. 3. Die *Farbe,* welche abhängig ist von der in Dampfform in der Flamme enthaltenen Substanz; Natriumdampf färbt z. B. die Flamme intensiv gelb u. s. w. 4. Die *Gestalt der Flamme;* die Kerzenflamme erhält ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luftsäule; die Form der Gasflammen wird hauptsächlich von der Form des Brenners modificirt. — In Bezug auf die Entleuchtung der Gasflamme durch Verdünnen des Leuchtgases mit Kohlendioxyd muss noch in Betracht gezogen werden, dass das Kohlendioxyd mit den glühenden Kohletheilchen sich umsetzt: $CO_2 + C = 2\,CO$, wodurch eine Beimengung von nur wenigen Procenten Kohlendioxyd die Leuchtkraft des Leuchtgases beträchtlich herabdrückt und deshalb in dieser Hinsicht schädlicher wirkt, als eine Beimengung von Stickstoff.

Luftzufuhr, dann wirkt sie reducirend — »Reductionsflamme«.

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit Chlor; das **Kohlenstofftetrachlorid,** CCl_4, entsteht »im zerstreuten Licht« als das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methan in Form einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Siedep. 77°. Das vorletzte Product dieser Einwirkung, bei welcher der Wasserstoff des Methans Atom für Atom durch Chlor substituirt wird, ist das **Chloroform,** $CHCl_3$, eine ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 61°; durch Wasser werden beide Körper nicht zersetzt.[1])

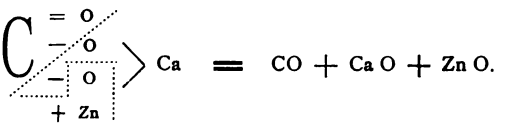
Mit Sauerstoff geht der Kohlenstoff zwei Verbindungen ein, nämlich das **Kohlenoxyd,** CO, und das **Kohlendioxyd,** CO_2, Kohlensäureanhydrid.

Das Kohlenoxyd bildet sich beim unvollständigen Verbrennen von Kohle, also durch ungenügenden Luftzutritt z. B. in Oefen, deren Klappen zu frühe geschlossen wurden, dann in den »Generatoren« resp. »Regenerativ-Oefen«, in welchen absichtlich Kohlenoxyd durch ungenügende Verbrennung grosser Kohlenschichten erzeugt wird: »Generatorgas«. Ferner entsteht Kohlenoxyd, wenn Kohlendioxyd über glühende Kohlen streicht: $CO_2 + C = 2\,CO$, wobei sich das ursprüngliche Volumen verdoppelt; dann beim Erhitzen von Kreide mit Zinkstaub: $CO_3Ca + Zn = CO + CaO + ZnO$.[2]) Kohlenoxyd wird auch erhalten bei der Reduction vieler Metalloxyde vermittelst Kohle, z. B.: $CuO + C = Cu + CO$. In ähnlicher Weise zerfällt Wasserdampf beim Leiten über glühende Kohlen: $H_2O + C = H_2 + CO$. Dieses Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff nennt man »Wassergas«, welches technische Verwendung

---

[1]) Vgl. Organische Chemie.

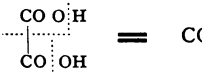
[2]) Structurchemisch:



findet; das »Dowson-Gas« ist ein Gemisch von Wassergas mit Generatorgas. Gewöhnlich stellt man das Kohlenoxyd dar durch Erhitzen von Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, mit concentrirter Schwefelsäure, SO_4H_2, welche wasserentziehend wirkt: $C_2O_4H_2 - H_2O = CO_2 + CO$;[1]) um das mitentstehende Kohlendioxyd zu entfernen, leitet man das entwickelte Gas durch Natronlauge, die Kohlendioxyd absorbirt: $CO_2 + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2O$,[2]) während Kohlenoxyd durch Natronlauge nicht verändert wird. Oder man gewinnt das Kohlenoxyd durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz, $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3\,H_2O$, mit concentrirter Schwefelsäure; siehe Eisen. Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geschmackloses Gas von schwachem, eigenthümlichen Geruch und dem spec. Gew. 0.968. Es lässt sich nur schwer verdichten; seine kritische Temperatur beträgt —141°, der kritische Druck 23 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. 5. In Wasser ist es sehr wenig löslich, es löst sich aber leicht in einer ammoniakalischen resp. salzsauren Lösung von Kupferchlorür; cf. pag. 105, Anm. 1. Entzündet, verbrennt es mit schwach leuchtender, blauer Flamme zu Kohlendioxyd; mit Luft oder Sauerstoff liefert es, ähnlich dem Wasserstoff, explosible Gemenge. Kohlenoxyd unterhält die Verbrennung nicht, da es nur schwierig zu Kohlenstoff reducirt werden kann. Es ist ein kräftig wirkendes »Reductionsmittel«, reducirt Metalloxyde in der Glühhitze, Palladiumchlorür, $PdCl_2$, aber schon beim Einleiten in dessen Lösung; ein mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier wird daher geschwärzt: *empfindliche Reaction auf CO.* Das Kohlen-

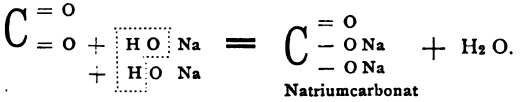
---

[1]) Structurchemisch:



$$= CO_2 + CO + OH_2.$$

[2])



$$+ H_2O.$$

Natriumcarbonat

oxyd wirkt eingeathmet sehr giftig,[1]) da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet zu *Kohlenoxydhämoglobin.* Letzteres gibt ein aus zwei dunkeln Streifen bestehendes Absorptionsspectrum, welches sich von dem sehr ähnlichen Oxyhämoglobin-Spectrum dadurch unterscheidet, dass es durch Reductionsmittel nicht verändert wird, während auf Zusatz von Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, oder Zinnchlorür, $SnCl_2$, das Oxyhämoglobin-Spectrum in ein *einziges breites Band* übergeht; durch dieses Verhalten lassen sich die geringsten Spuren von Kohlenoxyd nachweisen, indem man das zu prüfende Gas in verdünntes Blut leitet und letzteres hierauf spectroskopisch untersucht.

Eine äusserst merkwürdige Eigenschaft des Kohlenoxydes fanden 1890 Mond, Langer und Quincke, nämlich, dass Kohlenoxyd beim Ueberleiten über vermittelst Wasserstoff reducirtes Nickel zwischen 30 bis 40° direct mit dem Metall zu einer leicht flüchtigen Verbindung, dem **Kohlenoxydnickel,** *Nickeltetracarbonyl,* $Ni(CO)_4$, sich vereinigt; dasselbe bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 43° siedet und bei 60° explodirt; an der Luft brennt es mit stark russender Flamme. Auch das Eisen gibt eine derartige Tetracarbonylverbindung; Mond und Quincke, Berthelot.

Im Sonnenlicht verbindet sich Kohlenoxyd mit Chlor unter Bildung von **Phosgen,** *Kohlenoxychlorid,* $COCl_2$, einem farblosen, erstickend riechenden Gase, das durch Wasser in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt wird: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,ClH$; cf. »Organische Chemie«.

Das Kohlendioxyd, CO_2, wird gewöhnlich »Kohlensäure« genannt, obwohl es deren Anhydrid[2]) vorstellt. Es entsteht beim Verbrennen von Kohle oder Kohlenstoff-

---

[1]) Vergiftungen durch Kohlengas (Kohlendunst), welche bei unvorsichtigem Gebrauch von Kohlenpfannen zur Zimmerheizung und bei unzeitigem Schliessen der Ofenklappen sich häufig ereignen, werden durch Kohlenoxyd hervorgerufen.

[2]) Es rührt dies davon her, dass man früher die Säure-bildenden Oxyde, also die eigentlichen Säureanhydride »Säuren« genannt hat.

verbindungen in der Luft oder in Sauerstoff, also bei einer vollständigen Oxydation dieser Körper. Daher ist das Kohlendioxyd auch ein Product der Athmung, cf. pag. 46, Anm. 1, Verwesung resp. Vermoderung, und findet sich in der Atmosphäre, und zwar im Mittel 4 Raumtheile in 10000 Theilen Luft.[1]) Aus dem Boden wird es vom Quellwasser aufgenommen, das hauptsächlich ihm seinen erfrischenden Geschmack verdankt; grössere Mengen desselben kommen in den Mineralwässern vor, welche man »Säuerlinge« nennt; cf. pag. 49 f. In vulkanischen Gegenden strömt es aus den Bodenspalten, wie in den alten Kratern der Eifel, bei Brohl am Rhein, bei Vichy und Hauterive, wo dasselbe zur Fabrication von Bleiweiss benutzt wird; berüchtigt sind das »Giftthal« auf Java und die »Hundsgrotte« bei Neapel. Manchmal sammelt sich Kohlendioxyd an in tiefen Brunnen, in den Schächten der Bergwerke (stickende, schwere Wetter), oder auch in den Gährräumen — bei der alkoholischen Gährung zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$ —; durch derartige Ansammlungen des Gases sind schon häufig Unglücksfälle hervorgerufen worden.[2]) Das Kohlendioxyd ist ein Säure-bildendes

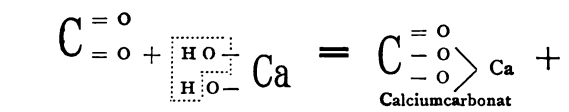
[1]) Vgl. pag. 6, Anm. 6. — Das Kohlendioxyd bildet so einen kleinen aber wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre; der Grund, warum es sich in der Luft nicht anhäuft, ist darin zu suchen, dass die Pflanzen es durch ihre Blätter einathmen und im Lichte den Sauerstoff des Kohlendioxyds theilweise wieder aushauchen, während der Kohlenstoff desselben zum Aufbau der Pflanzenkörper dient; Saussure. Nach v. Baeyer's »Assimilationstheorie« bewirkt das in den grünen Pflanzentheilen enthaltene Chlorophyll eine Reduction des Kohlendioxydes zu Formaldehyd (siehe diesen) oder ähnlichen Körpern, aus welchen durch Condensation die mannigfachen Producte des pflanzlichen Lebensprocesses hervorgehen. Da nun die Thiere Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, hingegen Kohlendioxyd neben Wasserdampf ausathmen, die Pflanzen aber das Kohlendioxyd absorbiren unter Ausscheidung von Sauerstoff und beide Processe sich im Wesentlichen das Gleichgewicht halten, zeigen die in der Atmosphäre enthaltenen Mengen von Sauerstoff resp. Kohlendioxyd keine wahrnehmbare Veränderung: »Kreislauf des Kohlenstoffs«.

[2]) In Räume, in welchen das Vorhandensein grösserer Mengen Kohlendioxyd vermuthet werden kann, sollte man nie ohne Licht eintreten. Brennt das Licht weiter, so ist keine Gefahr vorhanden, erlischt es aber, so ist die Luft des betreffenden Raumes nicht athembar.

Oxyd, cf. pag. 72, Anm. 3, und gibt mit Basen Salze,[1]) welche **kohlensaure Salze** oder *Carbonate* genannt werden, von denen viele in der Natur als Mineralien vorkommen. Solche Carbonate sind das CO_3Ca, Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kalkstein, Kreide; $(CO_3)_2CaMg$, Dolomit; CO_3Mg, Magnesit; CO_3Sr, Strontianit; CO_3Ba, Witherit; CO_3Zn, Zinkspath; CO_3Fe, Sphärosiderit, u. s. w. Flüssiges Kohlendioxyd findet sich als »Einschluss« in Bergkrystall, Topas etc. Dargestellt wird das Kohlendioxyd durch Uebergiessen von Marmor mit verdünnter Salzsäure, wobei das Gas unter Aufbrausen entweicht: $CO_3Ca + 2\,ClH = CO_2 + OH_2 + CaCl_2$. Im Grossen gewinnt man Kohlendioxyd entweder durch Brennen von Kalkstein: $CO_3Ca = CO_2 + CaO$, oder durch Verbrennen von Kohle: $C + O_2 = CO_2$. Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, welches schwach stechend riecht und säuerlich prickelnd schmeckt. Als Product einer vollkommenen Verbrennung ist es selbst nicht brennbar; daher unterhält es weder die Verbrennung noch die Athmung; es ist aber nicht giftig, sondern wirkt erstickend, weil es die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert. Sein spec. Gew. ist 1.5241; deshalb lässt sich das Kohlendioxyd, wie Wasser, aus einem Gefäss in ein anderes giessen. Wenn Kohlenstoff in einer Sauerstoff-Atmosphäre zu Kohlendioxyd verbrennt, so beträgt das Volum des gebildeten Gases ebenso viel als das des verbrauchten Sauerstoffs: $C + O_2$ (1 Vol.) = CO_2 (1 Vol.).[2]) Das Kohlendioxyd ist übrigens ein

---

[1]) Z. B.



Calciumcarbonat

Diese Reaction dient zugleich als *Nachweis des Kohlendioxydes*, wenn man das zu untersuchende Gas durch Kalkwasser leitet, wobei kohlensaures Calcium als weisses Pulver niederfällt.

[2]) Indem aus der Dampfdichte des Kohlendioxydes das Molekular-Gewicht = 44 sich ableitet und obiger Versuch beweist, dass in demselben zwei Atome Sauerstoff vorhanden sein müssen, so folgt daraus die Zusammensetzung: $CO_2 = 12 + 2 \times 16 = 44$.

sehr beständiger Körper; nur bei anhaltendem Durchschlagen des elektrischen Funkens zersetzt es sich zu Kohlenoxyd und Sauerstoff;[1]) Erhitzen mit metallischem Kalium oder Natrium bewirkt aber sogar Abscheidung von Kohle: $CO_2 + 2\,K_2 = C + 2\,K_2O$; $2\,K_2O + 2\,CO_2 = 2\,CO_3K_2$.

Durch einen Druck von 36 Atmosphären lässt sich Kohlendioxyd bei 0° zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit verdichten; bei steigender Temperatur ist natürlich ein höherer Druck dazu erforderlich, bis zu 30.9°, über welchen Punkt hinaus das Kohlendioxyd überhaupt nicht mehr verflüssigt werden kann; 30.9° ist daher seine kritische Temperatur; der kritische Druck beträgt 77 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. Das flüssige Kohlendioxyd[2]) ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität, röthet trockenes Lackmuspapier nicht und besitzt wenig hervorstechende Eigenschaften; Gore. Oeffnet man den Hahn eines Gefässes, das flüssiges Kohlendioxyd enthält, so wird durch die rasche Verdampfung so viel Wärme gebunden, dass ein Theil in Form von weissen, schneeartigen Flocken niederfällt: festes Kohlendioxyd; Thilorier. Letzteres ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam an der Luft, wobei die Temperatur bis auf —78° (nach Faraday —99°) sinkt; im Vacuum bewirkt das breiartige Gemisch von festem Kohlendioxyd mit Aether eine Temperaturerniedrigung bis zu —140°.

Wasser von 14° löst ein gleiches Volumen Kohlendioxyd; bei 0° absorbirt es jedoch 1.79 Volume. Die Lösung hat, wie das Gas, einen schwach säuerlichen, prickelnden Geschmack, färbt Lackmuspapier weinroth — die Färbung verschwindet beim Trocknen — und verliert das Gas beim Stehen an der Luft fast, beim Kochen vollständig. Da die von einer gegebenen

[1]) Die Dissociation des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff tritt ein beim Erhitzen auf 1300°.

[2]) Gegenwärtig kommt flüssiges Kohlendioxyd, in schmiedeeiserne Cylinder eingeschlossen, in den Handel und findet vielfach Verwendung in der Praxis; z. B. zum Dichten von Gussstahl, bei Bierpressionen etc.

Flüsssigkeitsmenge absorbirte Gasmenge dem Druck proportional ist — Henry's Gesetz — so löst Wasser von 14° bei 2 Atmosphären Druck das Doppelte, bei 3 Atmosphären Druck das dreifache etc. Volumen Kohlendioxyd. Wird der Druck aufgehoben, dann entweicht ein Theil des Gases unter Aufbrausen, Schäumen und Perlen der Flüssigkeit, worauf das »Moussiren« des Mineralwassers, Champagners u. s. w. beruht.

Die **Kohlensäure,** CO_3H_2, welche in freiem Zustande nicht existenzfähig ist — wahrscheinlich enthält aber die wässerige Lösung des Kohlendioxydes CO_3H_2 — bildet als zweibasische Säure auch zwei Reihen von Salzen; I. *normale* oder *secundäre Salze,* CO_3R_2, II. *saure* oder *primäre Salze,* CO_3RH[1]); cf. pag. 73, Anm. 1. Leitet man Kohlendioxyd z. B. in Natronlauge, so entsteht zunächst das normale Natriumcarbonat, CO_3Na_2[2]): $CO_2 + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2O$;

---

[1])

$$\overset{IV}{C}\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} \qquad \overset{IV}{C}\begin{matrix}=O\ I\\-OR\\-OR\end{matrix} \qquad \overset{IV}{C}\begin{matrix}=O\ I\\-OR\\-OH\end{matrix}$$

Säure — Secundäres Salz — Primäres Salz.

[2]) Natron- und Kalilauge werden daher benützt, um Kohlendioxyd zu absorbiren; cf. pag. 72, Anm. 1. — Wie sich nun das Kohlendioxyd, CO_2, mit basischen Oxyden vereinigt zu Carbonaten, so liefert das Kohlendisulfid, CS_2, der Schwefelkohlenstoff — cf. pag. 190, Anm. 1 — mit Sulfiden **Sulfocarbonate,** d. h. Carbonate, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

$$C\begin{matrix}=S\\=S+Na\\ \diagup\\ S\,Na\end{matrix} = C\begin{matrix}=S\\-S\,Na\\-S\,Na\end{matrix}$$

Natriumsulfocarbonat.

Schwefelkohlenstoff, CS_2, löst sich also in einer Lösung von Schwefelnatrium, Na_2S, auf zu Natriumsulfocarbonat, CS_3Na_2. Die Sulfokohlensäure, CS_3H_2, fällt beim Ansäuren der Lösung des Natriumsalzes als rothbraune, ölige, sehr unbeständige Flüssigkeit aus. Ihre Beziehung zur Kohlensäure zeigen folgende Formeln:

$$C\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=S\\-SH\\-SH\end{matrix}$$

Kohlensäure — Sulfokohlensäure.

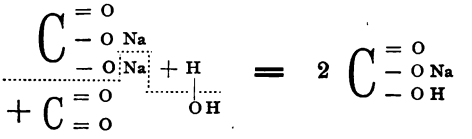
Die Sulfosäuren sind demnach Oxysäuren, deren Sauerstoff durch Schwefel substituirt wurde.

cf. pag. 195, Anm. 2. Bei weiterem Einleiten bildet sich das primäre Salz, CO_3NaH[1]): $CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O = 2\,CO_3NaH$, welches sich, wenn die Natronlauge concentrirt genug war, krystallin abscheidet.[2]) Indem die Kohlensäure eine nur schwache Säure ist, die fast von allen anderen Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben wird, so *reagiren* beide Natriumsalze, sowohl das normale (stark), als auch das saure (schwach) *alkalisch; CO_3NaH* wirkt demnach wie ein ganz schwaches Alkali.[3]) Von den Carbonaten sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich, cf. pag. 64, die der übrigen Metalle, bis auf einige primäre Carbonate, in Wasser unlöslich.[4]) Beim Uebergiessen mit Säuren *brausen* die Carbonate *auf*, da die zuerst

---

[1]) Vgl. pag. 195.

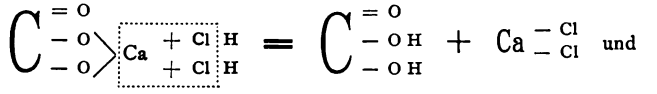
[2])



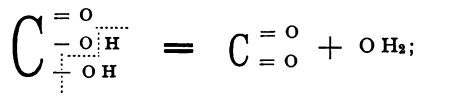
[3]) Vgl. pag. 164, Anm. 2.

[4]) Die in Wasser unlöslichen Carbonate lösen sich in Säuren unter Aufbrausen (CO_2) I., manche, wie die Carbonate der alkalischen Erden, selbst in Kohlensäure, und zwar zu primären Carbonaten II.:

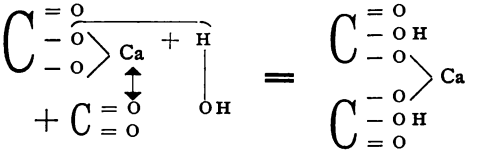
I.



und



II.



Primäres Calciumcarbonat.

frei gewordene Kohlensäure sofort zerfällt in Kohlendioxyd und Wasser: $CO_3Ca + 2\,ClH = CO_3H_2 + CaCl_2$; $CO_3H_2 = CO_2 + OH_2$. Das entweichende Kohlendioxyd lässt sich daran erkennen, dass es farb- und geruchlos ist, mit Ammoniak keine Nebel erzeugt, feuchtes Lackmuspapier weinroth (siehe oben) färbt, und auf Kalk- oder Barytwasser gegossen einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag von *CO_3Ca* resp. *CO_3Ba* hervorruft: $CO_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + H_2O$; $CO_2 + Ba(OH)_2 = CO_3Ba + H_2O$; *Nachweis der Kohlensäure.*[1])

Von den zahlreichen Stickstoff-haltigen Kohlenstoffverbindungen beansprucht das *Cyan,* $(CN)_2$, ein besonderes Interesse. Die einwerthige Gruppe, *CN,* bildet nämlich, an Wasserstoff gebunden, die **Blausäure,** *Cyanwasserstoffsäure,* CNH,[2]) deren *Metallderivate* vielfache Verwendung finden. Die Salze der Blausäure, welche **Cyanide** genannt werden, lassen sich nach v. Baeyer in vier Klassen eintheilen. Die I. Klasse umfasst die *Cyanide der Alkalien, CNK, CNNa, $CNNH_4$;* diese sind ausgezeichnet durch grosse Löslichkeit.[3]) — In der II. Klasse ist nur das *Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$,* das durch seine Löslichkeit in Wasser überleitet von den leicht löslichen Cyaniden der Alkalien zu den in Wasser unlöslichen Cyaniden der übrigen Schwermetalle. Bemerkenswerth ist die Festigkeit, welche Cyan an Quecksilber bindet; verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure entwickelt mit Quecksilbercyanid keine Blausäure und nur die Halogenwasserstoffsäuren — ClH, BrH, JH —, sowie Schwefelwasserstoff, SH_2, zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff. Ausserdem fällt Kali-

[1]) Will man in einem Gasgemenge Kohlensäure nachweisen, so schüttelt man das Gas mit Kalk- oder Barytwasser, oder leitet das Gas in die genannten Flüssigkeiten ein.

[2]) Vgl. über Cyan und Blausäure noch Organische Chemie.

[3]) Cyankalium resp. Cyannatrium bilden sich beim Erhitzen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen mit metallischem Kalium oder Natrium *(Nachweis des Stickstoffs).* Das Cyannatrium, CNNa, ist noch leichter löslich als Cyankalium, CNK, das Cyanammonium, $CNNH_4$, ebenso giftig wie Blausäure, CNH, von der 0.06 g genügt, um einen Menschen zu tödten.

lauge, KOH, kein Quecksilberoxyd aus, da letzteres in Cyankalium, das entstehen müsste: $Hg(CN)_2 + 2\,KOH = HgO + 2\,CNK + H_2O$,[1]) sich auflöst cf. pag. 163, Anm. 1. Die alkalische Lösung von Quecksilbercyanid wird beim Erwärmen mit Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, zu metallischem Quecksilber reducirt.[2]) — Zur III. Klasse gehören *diejenigen unlöslichen Cyanide von Schwermetallen, die mit Cyankalium in Wasser lösliche, aber durch Säuren zersetzbare Doppelcyanide liefern.* Repräsentirt wird die Klasse von dem *Silbercyanid, CNAg*, dessen wasserlösliches *Doppelcyanid, CNAg · CNK*, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird in ausfallendes Silbercyanid und Blausäure, welche entweicht.[3]) Von analogen Doppelcyaniden sind wichtig das *Kaliumcuprocyanid, Cu CN · CNK* resp. *Cu CN · 3 CNK, Kaliumaurocyanid, Au CN · CNK, Kaliumzinkcyanid, Zn(CN)$_2$ · 2 CNK, Kaliumcadmiumcyanid, Cd(CN)$_2$ · 2 CNK, Kaliumnickelocyanid, Ni(CN)$_2$ · 2 CNK · H$_2$O, Kaliumkobaltocyanid, Co(CN)$_2$ · 4 CNK*, u. s. w. Für die IV. Klasse ist typisch das wasserunlösliche *Ferrocyanid, Fe(CN)$_2$. Letzteres und die demselben analogen Cyanide, welche gleichfalls in Wasser unlöslich sind, lösen sich in Cyankalium zu Doppelcyaniden, deren Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert wird.*[4]) Alle zu dieser Klasse gehörenden Doppelcyanide müssen aufgefasst werden als *Salze von Metallcyanwasserstoffsäuren.* Die Säuren selbst existiren in freiem Zustande und enthalten, wie ihre Salze, das Cyan in so fester Bindung, dass

---

[1]) $Hg\begin{matrix}-(CN)+K\\-(CN)+K\end{matrix}\begin{matrix}O\,H\\O\,H\end{matrix} = HgO + 2\,CNK + H_2O.$

[2]) Daher wird die alkalische Quecksilbercyanid-Lösung benützt als *Reagens auf Traubenzucker.*

[3]) Vgl. pag. 117 f. — $2\,CNAg \cdot CNK + SO_4H_2 = 2\,CNAg + SO_4K_2 + 2\,CNH$.

[4]) D. h. dem Augenschein nach nicht verändert wird, denn in Wirklichkeit enthält z. B. die angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern freie Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_4$: $Fe(CN)_6K_4 + 2\,SO_4H_2 = Fe(CN)_6H_4 + 2\,SO_4K_2$.

die in den Körpern vorhandenen Metalle nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar sind. Man kennt das Kaliumferrocyanid, $Fe(CN)_2 \cdot 4CNK = Fe(CN)_6K_4$, *Ferrocyankalium;* Kaliumferricyanid, $Fe(CN)_3 \cdot 3CNK = Fe(CN)_6K_3$, *Ferricyankalium;* Kaliumkobalticyanid, $Co(CN)_3 \cdot 3CNK = Co(CN)_6K_3$, *Kobalticyankalium*[1]) und Kaliumplatinocyanid, $Pt(CN)_2 \cdot 2CNK = Pt(CN)_4K_2$, *Platinocyankalium.*[2])

Silicium

$Si = 28.0.$

Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium auf der Erdoberfläche das verbreitetste Element. Es kommt immer mit Sauerstoff verbunden vor, entweder als Dioxyd, SiO_2, das krystallisirt den Quarz, Tridymit, amorph den Opal, Feuerstein u. s w. bildet, oder in Form von Salzen, den sog. Silicaten, die mit Ausnahme der Kreideformation — letztere führt nur Feuerstein (SiO_2) — in allen Schichten vorherrschen. Dargestellt wird das Silicium durch Erhitzen von Kieselfluornatrium, $SiFl_6Na_2$, mit metallischem Natrium: $SiFl_6Na_2 + 4\,Na = Si + 6\,FlNa$; das entstandene Fluornatrium entfernt man durch Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser, wobei das Silicium als braunes, glanzloses, *amorphes* Pulver, hinterbleibt. Setzt man aber

---

[1]) Gerade für Kobalt und Nickel ist es speciell wichtig, dass die Lösung von Kaliumkobaltocyanid, $Co(CN)_2 \cdot 4CNK$, beim Kochen so leicht übergeht in das Kobalticyankalium, $Co(CN)_6K_3$, dessen Lösung weder beim Erhitzen mit Alkalilauge und Bromwasser, noch durch gelbes Quecksilberoxyd zerlegt wird, während das Kaliumnickelocyanid, $Ni(CN)_2 \cdot 2CNK$, beim Kochen in Lösung unverändert bleibt und als Doppelcyanid der III. Klasse durch die angeführten Reagentien Zersetzung erleidet: Trennung des Kobalts vom Nickel nach Liebig-Bunsen.

[2]) Die entsprechenden Metallcyanwasserstoffsäuren sind: *Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_4$; Ferricyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_3$; Kobalticyanwasserstoffsäure, $Co(CN)_6H_3$; Platinocyanwasserstoffsäure, $Pt(CN)_4H_2$;* diese Säuren krystallisiren, lösen sich in Wasser, theilweise auch in Alkohol.

dem Gemenge von Kieselfluornatrium mit Natrium vor dem Glühen Zink zu, so löst sich das reducirte Silicium in dem geschmolzenen Zink auf, um sich beim Erkalten daraus als schwarze, stark glänzende Octaëder *krystallisirt* abzuscheiden; man erhält diese Krystalle rein, wenn man den erstarrten Regulus nach einander mit Salzsäure, kochender Salpetersäure und Flusssäure behandelt. Die Silicium-Krystalle besitzen ein spec. Gew. von 2.49, sehr grosse Härte und oxydiren sich nicht beim Glühen in Luft oder Sauerstoff. Beide Modificationen lösen sich aber in heissen Alkalilaugen unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Alkalisilicaten, $Si(OR)_4$.

Ebenso löst sich Silicium in schmelzendem Magnesium. Beim Behandeln einer derartigen Legirung von Silicium und Magnesium mit verdünnter Salzsäure entsteht gasförmiger **Siliciumwasserstoff,** SiH_4, die dem Grubengas, CH_4, entsprechende Wasserstoffverbindung; cf. pag. 190: $SiMg_2 + 4\,ClH = SiH_4 + 2\,MgCl_2$;[1]) derselbe verbrennt an der Luft: $SiH_4 + 2\,O_2 = SiO_2 + 2\,H_2O$. Durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über erhitztes Silicium resultirt, neben Siliciumchlorid, $SiCl_4$, das **Siliciumchloroform,** $SiHCl_3$,[2]) welches, wie schon sein Name sagt, dem Chloroform, cf. pag. 194, analog constituirt ist; es bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 35 bis 37° und dem spec. Gew. 1.6.

In Chlorgas verbrennt Silicium zu **Silicium-**

---

[1]) Der so dargestellte Siliciumwasserstoff besitzt einen unangenehmen Geruch, enthält Wasserstoff beigemengt und ist selbstentzündlich. Durch Erhitzen der Verbindung, $SiH(OC_2H_5)_3$, (siehe »Organische Chemie«) bildet sich reiner Siliciumwasserstoff, der sich erst beim Erwärmen entzündet oder durch Beimengung von Wasserstoff selbstentzündlich wird. Siliciumwasserstoff ist bei −5° und durch einen Druck von 70 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

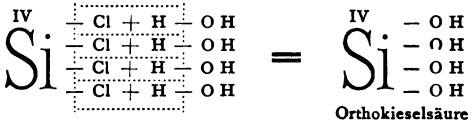
[2]) Das $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ trennt man durch fractionirte Destillation; cf. pag. 51. Siliciumchloroform raucht an der Luft und ist sehr leicht entzündlich. Diese und ähnliche Verbindungen beweisen übrigens klar die weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff; cf. pag. 187.

chlorid, $SiCl_4$, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.52 und dem Siedep. 75°.[1])

Siliciumfluorid, $SiFl_4$, erhält man bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff, FlH, (siehe Fluor) auf Siliciumdioxyd, SiO_2. Zur Darstellung erwärmt man Flussspath, $CaFl_2$, mit Quarzsand, (SiO_2), oder Glaspulver und concentrirter Schwefelsäure: $CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,FlH$; der gebildete Fluorwasserstoff wirkt dann auf das Siliciumdioxyd ein: $SiO_2 + 4\,FlH = SiFl_4 + 2\,H_2O$,[2]) und Siliciumfluorid ent-

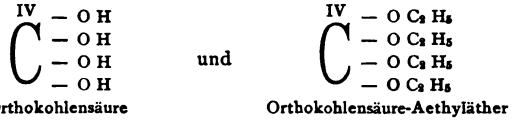
---

[1]) Gewöhnlich wird das Siliciumtetrachlorid dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein inniges Gemenge von Siliciumdioxyd mit Kohle bei Rothgluth: $SiO_2 + 2C + 4Cl = SiCl_4 + 2CO$. Ein derartiges Gemenge von SiO_2 mit C erhält man, wenn man Kieselsäure, SiO_3H_2, mit Oel zu einem dicken Brei anrührt, daraus Kugeln formt und diese im bedeckten Tiegel glüht. Mit Wasser setzt sich Siliciumtetrachlorid um zu **normaler Kieselsäure,** *Orthokieselsäure*, $Si(OH)_4$, und Chlorwasserstoff, ClH:



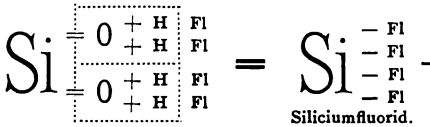
Orthokieselsäure

Die der *Orthokieselsäure* — die Orthoformen der Säuren kann man sich entstanden denken durch Absättigen sämmtlicher Valenzen eines Säure-bildenden Elementes durch »Hydroxyl, OH« — entsprechende *Orthokohlensäure*, $C(OH)_4$, ist nur in Gestalt sog. »Ester« (siehe Organische Chemie), wie, $C(OC_2H_5)_4$, bekannt:



Orthokohlensäure — Orthokohlensäure-Aethyläther

[2])



Siliciumfluorid.

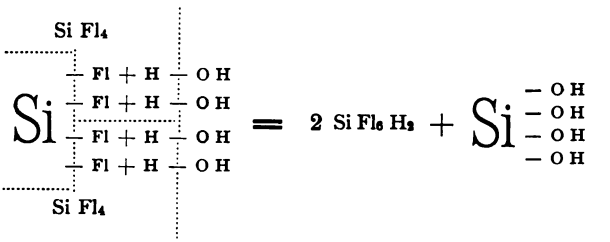
Diese Bildung des flüchtigen Siliciumfluorides ist auch der Grund, warum Fluorwasserstoff resp. Flusssäure, d. h. die wässerige Auflösung des Gases, Glas ätzt. Zugleich beruht darauf das »Aufschliessen der Silicate« vermittelst Flusssäure und concentrirter Schwefel-

weicht als farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Es ist nicht brennbar und wird durch 30 Atmosphären Druck oder bei —107° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Sehr *charakteristisch* ist sein Verhalten gegen Wasser, von welchem es in normale Kieselsäure, $Si(OH)_4$, die sich gallertartig abscheidet, und **Kieselfluorwasserstoffsäure,** $SiFl_6H_2$, zerlegt wird: $3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,SiFl_6H_2 + Si(OH)_4$[1]); cf. pag. 176. Letztere ist nur in wässeriger Lösung bekannt, da durch starkes Eindampfen die Säure zerfällt: $SiFl_6H_2 = SiFl_4 + 2\,FlH$, und die beiden Componenten sich verflüchtigen. Ihre wässerige Lösung gibt aber mit Salzen der Alkalimetalle[2]) und Chlorbaryum schwer lösliche Niederschläge; Kieselfluorkalium, $SiFl_6K_2$, ist, frisch gefällt, gelatinös und irisirend, Kieselfluornatrium, $SiFl_6Na_2$, krystallin, nicht irisirend, Kieselfluorbaryum,

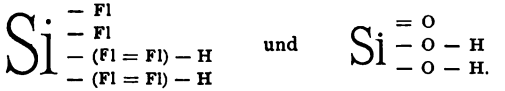
---

säure, wenn in den Silicaten die Alkalien bestimmt werden sollen; nach Rose verwendet man vortheilhaft an Stelle von Flusssäure Fluorammonium, $FlNH_4$, indem man das feingepulverte Silicat mit der 6fachen Menge des Salzes mischt, das Gemisch mit Wasser durchfeuchtet, erhitzt bis keine Dämpfe mehr entweichen, und schliesslich mit Schwefelsäure abraucht.

[1])



Die Kieselfluorwasserstoffsäure kann analog der Kieselsäure, SiO_3H_2, constituirt betrachtet werden, wenn man sich 1 O durch 2 Fl ersetzt denkt; cf. pag 121, Anm. 3:



[2]) Daher ist die Kieselfluorwasserstoffsäure ein vorzügliches Mittel, um andere, namentlich organische Säuren, aus ihren Alkalisalzen abzuscheiden.

$SiFl_6Ba$, bildet kleine harte Kryställchen;[1]) cf. pag. 140, Anm.

Amorphes Silicium verbrennt an der Luft zu **Siliciumdioxyd,** SiO_2, *Kieselsäureanhydrid,* Kieselerde, ein weisses amorphes Pulver vom spec. Gew. 2.2. Wie schon erwähnt, kommt dasselbe auf unserem Planeten in beträchtlicher Menge vor; aber es findet sich nicht nur im Mineralreich, sondern auch im Pflanzen- und Thierreiche, z. B. im glasigen Ueberzug des Strohs, Bambus, des spanischen Rohrs, in den Schachtelhalmen u. s. w., dann im Panzer der Diatomeen — die Infusorienerde oder Kieselguhr, welche in der Lüneburger Heide und bei Berlin massenhaft angetroffen wird, besteht aus dem Verwesungsrückstand solcher Geschöpfe — in den Federn und Haaren. Im Mineralreiche findet es sich, im hexagonalen System krystallisirt, als Quarz, welcher farblos und durchsichtig Bergkrystall (spec. Gew. 2.6) genannt wird; der durch Mangan violett gefärbte Quarz heisst Amethyst; andere Arten sind der Milchquarz, der Rosenquarz, welcher im Lichte stark abblasst, der Rauchtopas, welcher durch bituminöse Stoffe gefärbt erscheint; körnig-krystallin tritt er in mächtigen Massen auf als Quarzfels und bildet einen Hauptbestandtheil des Granits, Syenits, sowie des Gneises. In weniger reinem Zustande ist er enthalten im Quarzsand und Sandstein. Wie der Quarz krystallisirt auch der Tridymit, der fast immer in Form von Drillingskrystallen angetroffen wird, hexagonal. Amorphes Siliciumdioxyd kommt natürlich vor als Opal; dieser ist stets wasserhaltig, manchmal farblos, gewöhnlich aber gefärbt. Achat, Chalcedon, Feuerstein u. s. f. sind innige Gemenge von amorpher Kieselerde mit Quarz oder Tridymit. Das Siliciumdioxyd schmilzt im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase. Es löst sich nicht in Wasser, ebenso wenig wie in Säuren, mit Ausnahme von Flusssäure, FlH, von der es unter Bildung des leicht flüchtigen Siliciumfluorids (siehe

[1]) Alle Kieselfluorverbindungen werden durch Erhitzen zerlegt in flüchtiges Siliciumfluorid und Fluormetall, z. B.: $SiFl_6K_2$ (geglüht) $= SiFl_4 + 2\,FlK$.

oben) zersetzt wird. Auch in Alkalilaugen ist fein vertheiltes Siliciumdioxyd löslich, und zwar besonders leicht die amorphe, sowie die künstlich aus den Kieselsäurehydraten durch gelindes Glühen dargestellte Kieselerde. Daher findet es sich in manchen Quellwassern, namentlich in den heissen Quellen Islands und Neuseelands, aus denen sich dasselbe bei Luftzutritt absetzt als lockere Masse: »Kieselsinter«, »Kieseltuff«.

Wie das Kohlendioxyd, gehört auch das Siliciumdioxyd zur Klasse der Säure-bildenden Oxyde; cf. pag. 72, Anm. 3. Jedoch besitzt das Siliciumdioxyd in hohem Maasse die Fähigkeit zur Bildung complexer Hydrate, die meist als *Anhydro-* oder *Poly-Säuren* aufgefasst werden; cf. pag. 211. Das normale Hydrat, $SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, die **Orthokieselsäure,** $Si(OH)_4$, cf. pag. 206, Anm. 1, fällt beim Ansäuern einer Lösung von Wasserglas[1]) als undurchsichtige Gallerte, wobei aber ein Theil gelöst bleibt, so dass in genügend verdünnten Wasserglas-Lösungen überhaupt kein Niederschlag durch Säuren hervorgerufen wird. Dialysirt man eine derartige Lösung — cf. pag. 180, Anm. 1 — so resultirt eine klare Lösung von Kieselsäure in Wasser. Letztere besitzt eine schwach saure Reaction; dennoch ist sie ganz geschmacklos; sie erstarrt nach einiger Zeit

---

[1]) Das Natronwasserglas z. B. ist Natriumtetrasilicat, $Si_4O_9Na_2$; cf. pag. 211. Löst man dieses in Natronlauge, NaOH, dann erhält man *Natriumorthosilicat*, $Si(ONa)_4$: $Si_4O_9Na_2 + 14\,NaOH = 4\,Si(ONa)_4 + 7\,H_2O$. Beim Ansäuern hat man also:

$$Si\begin{matrix}-O\,[Na+Cl]\,H\\-O\,[Na+Cl]\,H\\-O\,[Na+Cl]\,H\\-O\,[Na+Cl]\,H\end{matrix} = Si\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + 4\,NaCl.$$

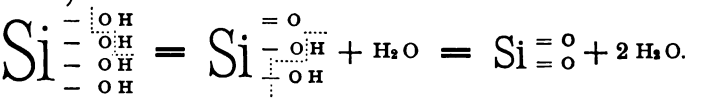
Das Natronwasserglas bildet glasartig durchscheinende amorphe Stücke von regelmässigem Bruch. Am Platindraht oder auf Kohle schmilzt es zu einem klaren Glase, welches durch Metalloxyde ähnlich dem Borax gefärbt wird. Es schmeckt laugenhaft, adstringirend, reagirt stark alkalisch, da die Kieselsäure nur eine sehr schwache Säure ist. In Wasser löst es sich nach längerem Kochen, aber nur in ganz fein gepulvertem Zustand; Zusatz von Natronlauge beschleunigt die Löslichkeit.

von selbst zu einer durchsichtigen Gallerte. Die Orthokieselsäure spaltet sehr leicht Wasser ab; lässt man nämlich die durch Dialyse dargestellte Kieselsäure-Lösung bei 15° im Vacuum eindunsten und trocknet die entstehende glasartige Masse über Schwefelsäure, dann hat dieselbe annähernd die Zusammensetzung, $SiO_2 \cdot H_2O = SiO_3H_2$: **Metakieselsäure,** gewöhnliche Kieselsäure. Und, beim Verdampfen der angesäuerten Wasserglas-Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene[1]) tritt noch weitere Wasserabspaltung ein; das hierbei erhaltene weisse amorphe Pulver besteht, wenigstens zum grössten Theil, aus Siliciumdioxyd, SiO_2, welches beim Glühen der Hydrate als lockeres, leichtes Pulver wasserfrei hinterbleibt.[2]) Die gefällten Kieselsäurehydrate, $Si(OH)_4$ resp. SiO_3H_2, lösen sich nun, wie auch die natürlich vorkommende Infusorienerde, in Alkalilaugen; sogar kohlensaure Alkalien bringen die gefällten Hydrate bei längerem Kochen in Lösung, jedoch kaum die natürliche Kieselerde. Alle Arten von Kieselsäure geben aber beim Schmelzen mit Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien glasartige Massen, das sog. Wasserglas, welches in Wasser, leichter in Alkalilaugen sich auflöst. Derartig gewonnene kieselsaure Salze oder Silicate der Alkalien sind also in Wasser löslich; alle anderen Silicate sind dagegen in Wasser unlöslich, weshalb eine Wasserglaslösung mit anderen Metallsalzen Niederschläge von Doppelsilicaten liefert; solche Doppelsilicate kommen in der Natur sehr verbreitet vor.

---

[1]) Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung der Alkalisilicate auf dem Wasserbade mehrmals zur völligen Trockniss verdampft, dann ist die Abscheidung der Kieselsäure quantitativ, namentlich, wenn man, nach dem letzten Eindampfen, den Trockenrückstand noch ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

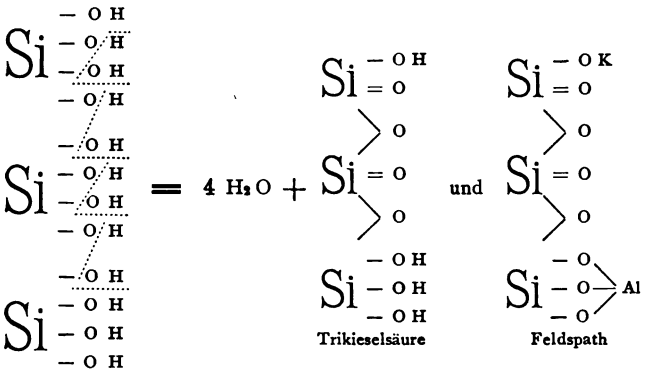
[2])



Orthokieselsäure Metakieselsäure Siliciumdioxyd.

Gleich dem Kali- oder Natron-Wasserglas, $Si_4O_9K_2$ resp. $Si_4O_9Na_2$, besitzen die Silicate grossentheils eine complicirtere Zusammensetzung, indem sie sich von Polykieselsäuren ableiten, die für sich nicht bekannt sind; nur verhältnissmässig wenigen Silicaten liegen die einfachen Hydrate, $Si(OH)_4$ resp. SiO_3H_2, zu Grunde. Es entsprechen z. B. der Orthokieselsäure, $Si(OH)_4 = SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, der *Olivin*, $Si\,O_4Mg_2$, das *Kieselzinkerz*, SiO_4Zn_2, der *Zircon*, $Si\,O_4Zr$; der Metakieselsäure, $Si\,O_3H_2 = SiO_2 \cdot H_2O = Si(OH)_4 - H_2O$, der *Wollastonit*, SiO_3Ca, und die *Alkalisalze*, $Si\,O_3K_2$ resp. $Si\,O_3Na_2$; einer Dikieselsäure, $Si_2O_5H_2 = 2\,SiO_2 \cdot H_2O = 2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O$, der *Petalit*, Si_2O_5LiNa, einer weiteren Dikieselsäure, $Si_2O_7H_6 = 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O = 2\,Si(OH)_4 - H_2O$, der *Serpentin*, $Si_2O_7Mg_3$; einer Trikieselsäure, $Si_3O_8H_4 = 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O = 3\,Si(OH)_4 - 4\,H_2O$[1]), der *Feldspath*, Si_3O_8AlK; einer Tetrakieselsäure, $Si_4O_9H_2 = 4\,SiO_2 \cdot H_2O = 4\,Si(OH)_4 - 7\,H_2O$, das Kali- und Natron-Wasserglas, $Si_4O_9K_2$ resp. $Si_4O_9Na_2$; etc. etc. Alle künstlich dargestellten Silicate werden durch Säuren unter Abscheidung von Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, zersetzt. Von den natürlich vor-

[1]) Als »Anhydrosäure« lässt sich z. B. die dem Feldspath zu Grunde liegende Trikieselsäure folgendermassen aus 3 Mol. Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, durch Abspaltung von 4 Mol. Wasser ableiten:



kommenden gehören jedoch nur wenige, wie der Wollastonit, SiO_3Ca, und die Zeolithe, zu den durch Säuren zersetzbaren Silicaten. Die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate, wie der Feldspath, müssen durch Schmelzen mit der 6fachen Menge kohlensaurem Kalium-Natrium, CO_3KNa, cf. pag. 76, Anm. 1, oder vermittelst Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure, cf. pag. 206, Anm. 2, aufgeschlossen werden.

Bringt man Kieselsäure oder irgend ein Silicat in die Phosphorsalzperle (siehe Phosphor), so wird beim Erhitzen die Base des Silicats von der Phosphorsäure aufgenommen, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und als weisse, undurchsichtige Masse in der Perle herumschwimmt: Kieselskelett; *Nachweis der Kieselsäure und der Silicate.*

In den unpaaren Reihen der IV. Gruppe folgen auf das metalloïde Silicium die Schwermetalle Germanium, Zinn, Blei; cf. pag. 186. Ihre Dioxyde, GeO_2, SnO_2, PbO_2, besitzen daher wie das Siliciumdioxyd, SiO_2, metalloïden Habitus und sind Anhydride der Säuren, GeO_3H_2, SnO_3H_2, PbO_3H_2[1]), die jedoch nur schwach sauren Charakter aufweisen. Entsprechend der Zunahme der Basicität mit steigendem Atom-Gewicht, welche Zunahme sich ja in allen Gruppen bemerkbar macht — cf. pag. 31, ist die Bleisäure, PbO_3H_2, als ganz schwache Säure nur wenig beständig, indem sogar das Kaliumplumbat, PbO_3K_2, durch Wasser leicht in seine Componenten zerlegt wird. Ferner zeigt sich die Zunahme der Basicität daran, dass Germanium, Zinn, Blei ausser den Dioxyden, GeO_2, SnO_2, PbO_2, noch

$$\overset{II}{RO},$$

Monoxyde der Form, RO, liefern, welche aber nur

---

[1]) Diese Säuren sind der Kohlensäure, CO_3H_2, und der Kieselsäure, SiO_3H_2, analog, wodurch sich folgende Reihe ergibt:

$\overset{IV}{C}(=O)(-OH)(-OH)$	$\overset{IV}{Si}(=O)(-OH)(-OH)$	$\overset{IV}{Ge}(=O)(-OH)(-OH)$	$\overset{IV}{Sn}(=O)(-OH)(-OH)$	$\overset{IV}{Pb}(=O)(-OH)(-OH)$
Kohlensäure	Kieselsäure	Germansäure	Zinnsäure	Bleisäure

schwache Basen sind. Und, mit der Zunahme der Basicität wächst auch die Beständigkeit dieser Monoxyde, so dass das Bleimonoxyd, PbO, sowie dessen Salze durch grosse Beständigkeit sich auszeichnen, während die Salze der Monoxyde des Germaniums und Zinns, des GeO resp. SnO, sehr leicht durch Oxydation in die respectiven Dioxyd-Verbindungen übergehen.[1]) Dann soll nicht unerwähnt bleiben, dass man vom Silicium kein niederes Oxyd kennt, obwohl der Kohlenstoff das Kohlenoxyd, CO, zu bilden im Stande ist.

Germanium.

Ge = 72.3.

Das Germanium, welches Cl. Winkler in einem sehr seltenen Freiberger Minerale, dem Argyrodit, $GeS_2 \cdot 3\,Ag_2S$, entdeckt hat, beansprucht vor Allem dadurch grosses Interesse, dass es sich mit dem von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems vorausgesagten Elemente *„Ekasilicium"* identisch erwies; die vollkommene Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit den theoretisch abgeleiteten des Ekasiliciums ist eine weitere glänzende Bestätigung dieser Gesetzmässigkeit; cf. pag. 33. Das metallische Germanium erhält man durch Reduction des Dioxydes, GeO_2, im Wasserstoffstrom oder vermittelst Kohle als ein dunkelgraues Pulver, welches gegen 900° schmilzt und beim Erstarren in grauweissen, glänzenden Octaëdern krystallisirt. Sein spec. Gew. beträgt 5.5. In Chlorgas verbrennt es bei gelindem Erhitzen mit bläulichem Licht zu **Germaniumtetrachlorid,** $GeCl_4$, das eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 86° vorstellt. Beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoff liefert es, analog dem Silicium — cf. pag. 205, das **Germaniumchloroform,** $GeHCl_3$, eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 72° siedet. An der Luft verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe zu

[1]) So nimmt auch das Hydrat des Zinnmonoxyds, $2\,SnO \cdot OH_2$, an der Luft leicht Sauerstoff auf.

Germaniumoxyd, GeO_2, Germaniumsäureanhydrid, *Germanioxyd,* ein feuerbeständiges weisses Pulver. Von diesem leiten sich ab die *Germanisalze,* GeX_4; aus deren stark angesäuerten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff das **Germaniumsulfid,** GeS_2, als weissen, voluminösen Niederschlag, der in Säuren unlöslich, in Wasser aber leicht löslich ist.[1]) Durch Glühen von **Germaniumsäure,** $Ge(OH)_4$ oder $GeO(OH)_2$[2]), im Kohlensäurestrom entsteht das schwarzgraue, pulverförmige **Germaniumoxydul,** GeO, *Germanooxyd.*[3])

Zinn.

Sn = 117.9.

Das Zinn, Stannum, kommt in der Natur selten gediegen vor und findet sich namentlich als Zinnstein, SnO_2, in Cornwall, im Erzgebirge, auf der Sundainsel Banca, in Peru, Australien. Zur Gewinnung des metallischen Zinns wird der Zinnstein gepocht und durch Schlemmen von der Gangart möglichst befreit, dann geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen, und schliesslich mit Kohle (Anthracitklein) in Flammöfen niedergeschmolzen: $SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$. Das so gewonnene »Werkzinn« wird zur Reinigung nochmals erhitzt, wodurch das leicht schmelzbare Zinn, sich verflüssigend, abfliesst und eine Legirung von Zinn, Eisen, Arsen hinterlässt. Von den verschiedenen Handelssorten ist das »Banca-Zinn« das reinste.

Zinn ist ein bläulich weisses, stark glänzendes, dehnbares, weiches Metall vom Schmelzpunkt 235° und

---

[1]) Das Disulfid, GeS_2, löst sich in Schwefelalkalien zu Sulfogermanaten, welche den Sulfostannaten (siehe Zinn) entsprechen.

[2]) Die normale Germaniumsäure, $Ge(OH)_4$, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Tetrachlorid, $GeCl_4$ — $GeCl_4 + 4\,H\text{-}OH = Ge(OH)_4 + 4\,ClH$. Dieselbe verliert leicht Wasser, wodurch sie in Germansäure, GeO_3H_2, resp. Germaniumdioxyd, GeO_2, übergeht. In schmelzenden Alkalien löst sich dieselbe ohne Schwierigkeit, und zwar zu Alkaligermanaten.

[3]) Das Germaniumoxydul, GeO, ist die Basis der Germanosalze, GeX_2. Aus ihrer Lösung fällt Schwefelwasserstoff rothbraunes Germaniumsulfür, GeS.

dem spec. Gew. 7.3. Es besitzt einen hackigen Bruch, das Biegen desselben verursacht ein Geräusch — »Zinngeschrei«, indem die Krystalltheilchen des krystallinen Metalls sich an einander reiben. Es lässt sich leicht zu Stanniol auswalzen und in dünne Blättchen — Zinnfolie — ausschlagen. Bei 200° wird es so spröde, dass man es pulvern kann; bei Weissgluth verflüchtigt es sich. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv weissem Licht zu Zinndioxyd, SnO_2. Dagegen verändert sich Zinn bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, weshalb es zum »Verzinnen« von kupfernen und eisernen Kochgeschirren[1]) benützt wird. Gebrauchsgegenstände aus Zinn dürfen in Deutschland höchstens 10 Proc. Blei enthalten. Das Schnellloth der Klempner ist eine Legirung[2]) von Zinn mit Blei im Verhältniss 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; das Brittaniametall besteht aus 9 Theilen Zinn, 1 Theil Antimon und enthält häufig noch 2 bis 3 Proc. Zink und gegen 1 Proc. Kupfer.

Zinn löst sich bei gelindem Erwärmen in concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff[3]) und Bildung von **Zinnchlorür,** $SnCl_2$, *Stannochlorid,* Stannum chloratum, welches beim Verdunsten der Lösung mit zwei Mol. Wasser — $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$: »Zinnsalz« — monoklin krystallisirt; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das wasserfreie Salz, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf erhitztes Zinn erhalten wird, schmilzt bei 250° und destillirt bei 606° nicht ganz ohne Zersetzung. Das gewässerte Salz löst sich in wenig Wasser unzersetzt und klar auf, mit mehr Wasser trübt sich die Flüssigkeit indem sich basisches Stannochlorid, $2\,Sn(OH)Cl \cdot H_2O$, abscheidet,[4]) das auf Zusatz von Säuren wieder in Lösung geht; der gleiche Niederschlag entsteht auch wenn die klare Lösung mit Luft in Berührung kommt:

---

[1]) Weissblech ist verzinntes Eisenblech.

[2]) Ueber die Legirungen des Zinns vgl. noch pag. 101, Anm. 1.

[3]) Vgl. pag. 151 — Zinnchlorür ist löslich in Aether.

[4]) $Sn \overset{-Cl}{\underset{Cl+H-OH}{\cdots}} = Sn \overset{-Cl}{-OH} + ClH.$

$3\,SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + 2\,Sn(OH)Cl$. Die salzsaure Lösung von Zinnchlorür nimmt leicht Sauerstoff auf[1]) und ist daher ein energisches Reductionsmittel;[2]) u. A. reducirt dieselbe Sublimat, $HgCl_2$, zu weissem, pulverigem Calomel resp. grauem, fein vertheiltem metallischem Quecksilber; cf. pag. 166: *Nachweis des Zinns und Unterschied der Stanno- von den Stanniverbindungen.*

Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalicarbonate fällen aus Zinnchlorürlösung einen weissen Niederschlag des **Hydrates,** $2\,SnO \cdot H_2O = Sn_2O_3H_2$[3]). In Alkali-

---

[1]) $$\overset{II}{Sn}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\+Cl\,H\\+Cl\,H\end{matrix} + O = \overset{IV}{Sn}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix} + H_2O.$$

[2]) z. B. Eisenchlorid, $FeCl_3$, wird reducirt zu Eisenchlorür, $FeCl_2$:

$$\begin{matrix}\overset{III}{Fe}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\\ \overset{III}{Fe}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\end{matrix}\begin{matrix}\overset{II}{}\\ \begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}+Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\end{matrix} = 2\,\overset{II}{Fe}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + \begin{matrix}Cl-\\Cl-\end{matrix}\overset{IV}{Sn}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix};$$

daher fällt auch auf Zusatz von Zinnchlorür zu einem Gemisch von Ferrichlorid mit Ferricyankalium Turnbull's Blau (siehe Eisen) aus.

Eine stark salzsaure Lösung von arseniger Säure, As_2O_3, wird beim Kochen reducirt zu metallischen Arsen, das sich braun bis braunschwarz abscheidet (Arzneibuch):

$$\begin{matrix}As=\\ \\ As=\end{matrix}\begin{matrix}O\begin{matrix}+H\,Cl\\+H\,Cl\end{matrix}+Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\\ O\begin{matrix}+H\,Cl\\+H\,Cl\end{matrix}+Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\\ O\begin{matrix}+H\,Cl\\+H\,Cl\end{matrix}+Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\end{matrix} = As_2 + 3\,OH_2 + 3\,Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$$

[3]) Die Reaction verläuft derart, dass zunächst normales Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, sich bildet:

$$Sn\begin{matrix}-Cl+Na-OH\\-Cl+Na-OH\end{matrix} = Sn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,ClNa;$$

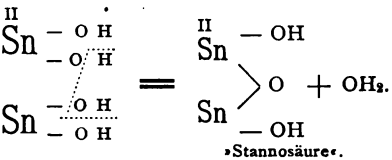
zwei Moleküle des letzteren spalten aber sofort Wasser ab, wodurch das Hydrat, $Sn_2O_3H_2$, entsteht, welches wegen seiner Eigenschaft,

laugen löst sich dieses auf unter Bildung von *„Stannosaten"*, $Sn_2O_3K_2$ resp. $Sn_2O_3Na_2$, deren Lösung beim Kochen sich zersetzt; eine alkalische Zinnchlorürlösung, welche Stannosat enthält, wirkt daher gleichfalls reducirend.[1]) Durch Erhitzen des Hydrates im Kohlensäurestrom entsteht das **Zinnoxydul,** SnO, *Stannooxyd,* als schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und zu Zinndioxyd, SnO_2, verbrennt. *Stannooxyd,* SnO, ist die Basis der *Stannosalze,* SnX_2, in welchen das Zinn zweiwerthig fungirt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der nicht zu sauren Lösung von Stannosalzen einen braunen Niederschlag von **Zinnsulfür,** SnS, *Stannosulfid,* der in verdünnten Säuren unlöslich und in farblosen d. h. einfach Schwefelalkalien, wie $(NH_4)_2S$, K_2S, etc., so gut wie unlöslich ist: *Unterschied der Stanno- von den*

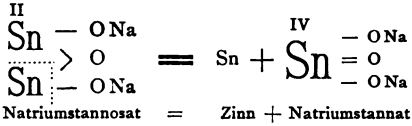
---

mit Alkalien Salze — die »Stannosate«, $Sn_2O_3R_2$ — zu liefern, als »Stannosäure« bezeichnet werden kann:



»Stannosäure«.

[1]) Die Zersetzung der Stannosatlösung beim Kochen erfolgt nach der Gleichung:



Natriumstannosat = Zinn + Natriumstannat

Ist jedoch in der Flüssigkeit zugleich eine reducirbare Substanz vorhanden, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen kein Zinn ab, sondern das Stannosat entzieht jener Sauerstoff und verwandelt sich in Stannat: $Sn_2O_3Na_2 + O_2 + 2\,NaOH = 2\,SnO_3Na_2 + H_2O$. Suspendirt man daher z. B. Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$, in der alkalischen Zinnchlorürlösung, so reducirt 1 $Sn_2O_3Na_2$ schon in der Kälte 4 $Bi(OH)_3$ zu schwarzem Wismuthoxydul, BiO, denn: $4\,Bi(OH)_3 - O_2 = 4\,BiO + 6\,H_2O$; also: $Sn_2O_3Na_2 + 4\,Bi(OH)_3 + 2\,NaOH = 2\,SnO_3Na_2 + 4\,BiO + 7\,H_2O$: *Nachweis des Wismuths.*

Stanniverbindungen.[1]) In gelben, d. h. mehrfach Schwefelalkalien, wie $(NH_4)_2S_5$, K_2S_5, etc., geht das Zinnsulfür jedoch in Lösung, denn es bildet sich zunächst Zinndisulfid, SnS_2, und daraus lösliches Alkalisulfostannat, SnS_3R_2: 1. $\overset{II}{Sn}S + (NH_4)_2S_5 = \overset{IV}{Sn}S_2 +$ $(NH_4)_2S_4$; 2. $\overset{IV}{Sn}S_2 + (NH_4)_2S = \overset{IV}{Sn}S_3(NH_4)_2$[2]). Zinnsulfür erhält man auch durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel in Form einer blaugrünen krystallinen Masse.

Alle *Stannosalze,* SnX_2,[3]) wirken energisch reducirend — cf. pag. 216 — und werden durch Oxydationsmittel leicht in *Stannisalze,* SnX_4, übergeführt. So liefert die Oxydation einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür mit Chlor oder Salpetersäure **Zinnchlorid,** $SnCl_4$, *Stannichlorid;* man erhält dasselbe beim Erhitzen von Zinn im Chlorstrom als farblose, stark rauchende Flüssigkeit — Spiritus fumans Libavii — vom spec. Gew. 2.27 und dem Siedep. 117°. An der Luft zieht

---

[1]) Das Zinnsulfür ist ferner unlöslich in Ammoncarbonat, löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure — $SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S$: *Unterschied von den Sulfiden des Arsens.* Königswasser löst es zu Stannichlorid, $SnCl_4$ — $3SnS + 4NO_3H + 12ClH = 3SnCl_4 + 4NO + 8H_2O + 3S$; durch überschüssiges Königswasser wird der abgeschiedene Schwefel zu Schwefelsäure, SO_4H_2, oxydirt! Concentrirte Salpetersäure verwandelt Zinnsulfür in Metazinnsäure, $(SnO_3H_2)x$!

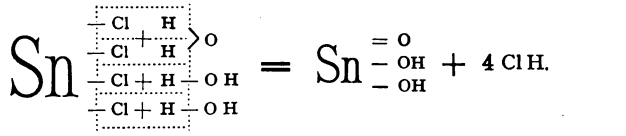
[2]) Die Unlöslichkeit des braunen Zinnsulfürs in einfach Schwefelalkalien ist auch der Grund, warum man in der Analyse gelbes Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, zum Ausziehen des Schwefelwasserstoff-Niederschlags verwenden muss! — Wird die Lösung des braunen Zinnsulfürs, SnS, in gelbem Schwefelammon, welche also Ammoniumsulfostannat, $SnS_3(NH_4)_2$, enthält, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann fällt gelbes Stannisulfid, SnS_2, aus: Umwandlung des Stannosulfids in Stannisulfid!

[3]) Von den Stannosalzen ist noch erwähnenswerth das Stannonitrat, $Sn(NO_3)_2$; dieses entsteht, neben Ammoniumnitrat, NO_3NH_4, bei der Einwirkung kalter, verdünnter Salpetersäure auf Zinn: $4Sn + 10NO_3H = 4Sn(NO_3)_2 + NO_3NH_4 + 3H_2O$; cf. pag. 151, Anm. 3; ferner das Stannosulfat, $SnSO_4$, das sich beim Kochen von Zinn mit concentrirter Schwefelsäure, neben Schwefeldioxyd, SO_2, bildet: $Sn + 2SO_4H_2 = SnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$; cf. l. c. Anm. 2.

es Wasser an, wodurch es sich in eine krystalline Masse, $SnCl_4 \cdot 3\,H_2O$, Zinnbutter, Butyrum Stanni, verwandelt, die sich in Wasser leicht auflöst. Mit Salmiak, $ClNH_4$, vereinigt es sich zu dem krystallinen »Pinksalz«, $SnCl_4 \cdot 2\,ClNH_4 = SnCl_6(NH_4)_2$,[1]) das in der Kattundruckerei und zum »Beschweren« von Seide Anwendung findet. Die verdünnte wässerige Lösung des Zinnchlorids gibt beim Kochen eine weisse, gelatinöse Fällung des **Hydrates,** SnO_3H_2[2]), *Stannihydroxyd, gewöhnliche d. i. lösliche Zinnsäure.* Der gleiche Niederschlag, SnO_3H_2, entsteht beim Fällen einer Zinnchloridlösung mit Alkalilaugen, Ammoniak u. s. w.[3]) In Säuren löst sich derselbe zu *Stannisalzen,* SnX_4[4]), in Alkalien aber zu *Stannaten,* zinnsauren Salzen, SnO_3R_2[5]). Beim Verweilen unter Wasser wird das

[1]) Wie das Kaliumplatinchlorid, $PtCl_6K_2$, krystallisirt auch das »Pinksalz« in regulären Octaëdern; analog jenem ist letzteres das Ammoniumsalz einer **Zinnchlorwasserstoffsäure,** $SnCl_6H_2 \cdot 6\,H_2O$, die durchaus der Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2 \cdot 6\,H_2O$, cf. pag. 76, Anm. 4, entspricht.

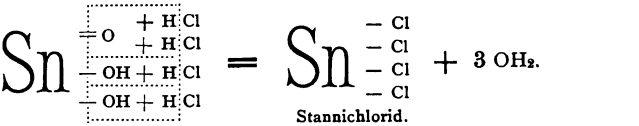
[2])



Die Orthozinnsäure, $Sn(OH)_4$, existirt ebensowenig, wie die Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, in freiem Zustande; cf. pag. 206, Anm. 1.

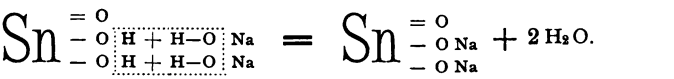
[3]) Auch beim Kochen mit verdünnten Lösungen von Natriumsulfat, SO_4Na_2, oder Ammoniumnitrat, NO_3NH_4, wird Zinnhydroxyd, SnO_3H_2, gelatinös, doch leicht filtrirbar gefällt; letzteres ist wichtig für die qantitative Bestimmung des Zinns.

[4]) Z. B.:



Stannichlorid.

[5]) Z. B.:



Natriumstannat

Hydrat, SnO_3H_2, jedoch in Säuren und Alkalien unlöslich, indem durch Polymerisation die *unlösliche Modification der Zinnsäure*, die sog. *Metazinnsäure*, $(SnO_3H_2)x$, sich bildet. Man erhält dieselbe auch bei der Oxydation von Zinn mit starker Salpetersäure als ein weisses Pulver.[1]) Schmilzt man die Metazinnsäure mit festem Aetznatron, NaOH, im Silbertiegel, so geht dieselbe in das Natriumsalz der gewöhnlichen Zinnsäure, SnO_3Na_2, über, das durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser in Lösung gebracht werden kann.[2])

Wird Zinnsäure resp. Metazinnsäure erhitzt oder Zinn an der Luft verbrannt, dann resultirt **Zinnoxyd**, SnO_2, *Stannioxyd, Zinnsäureanhydrid*, ein weisses, bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb werdendes Pulver; stark geglüht, ist es in Säuren und Alkalilaugen unlöslich, lässt sich aber durch Schmelzen mit Aetzalkalien in lösliche Stannate, SnO_3R_2[3]), überführen.

Das Natriumstannat, $SnO_3Na_2 \cdot 3H_2O$, wird unter dem Namen »Präparirsalz« in der Kattundruckerei benützt. Auch entsteht Natriumstannat, neben Wasserstoff, beim Kochen von Zinn mit Natronlauge; cf. pag. 152, Anm. 2.

[1]) Wird die Metazinnsäure mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so resultirt weisses »Metazinnchlorid«, $(SnCl_4)x$, welches in der concentrirten Säure ebenfalls unlöslich ist, aber in reinem Wasser sich auflöst. Aus der Lösung des Metazinnchlorids fällt verdünnte Schwefelsäure das Zinn als in Säuren unlösliche Metazinnsäure; Unterschied von gewöhnlichem Zinnchlorid. Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich Natriummetastannat, $(SnO_3Na_2)x$, das in Natronlauge unlöslich ist, sich aber löst, wenn man die Natronlauge abgiesst und Wasser zusetzt; Unterschied von dem gewöhnlichen zinnsauren Natrium, SnO_3Na_2; denn letzteres löst sich auch in Natronlauge!

[2]) Ist beim Schmelzen mit Aetznatron zugleich noch Metaantimonsäure SbO_3H, vorhanden, so wird dieselbe in pyroantimonsaures Natrium, $Sb_2O_7Na_4$, übergeführt; beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt aber saures pyroantimonsaures Natrium, $Sb_2O_7Na_2H_2 \cdot 6H_2O$, welches in Alkohol unlöslich ist, wogegen das zinnsaure Natrium, SnO_3Na_2, sich auch in Alkohol löst: *Trennung des Zinns vom Antimon.*

[3]) $Sn\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} + \begin{matrix}HOK\\HOK\end{matrix} = Sn\begin{matrix}=O\\-OK\\-OK\end{matrix} + H_2O$

Kaliumstannat.

Aus sauren Stannisalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff einen eigelben Niederschlag von **Zinnsulfid**, SnS_2, *Stannisulfid; charakteristisch für Stannisalze.* In Schwefelalkalien löst es sich leicht zu Alkalisulfostannaten, SnS_3R_2[1]), aus deren Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder das eigelbe Zinnsulfid ausgeschieden wird: $SnS_3R_2 + SO_4H_2 = SnS_2 + SO_4R_2 + H_2S$. Durch Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak und Schwefel wird es erhalten in Form goldglänzender Blättchen: Musivgold, Aurum musivum sive mosaïcum; letzteres dient zum Bronciren von Gyps, Holz u. s. f.

Aus Zinnsalzlösungen schlägt bei Gegenwart von Salzsäure Zink metallisches Zinn schwammförmig nieder; wird diese Operation in einem Platinschälchen

---

[1]) $Sn \begin{matrix} = S \\ = S + K \\ \diagup \\ SK \end{matrix} = Sn \begin{matrix} = S \\ - SK \\ - SK \end{matrix}$

Kaliumsulfostannat.

Durch die Löslichkeit in mehrfach Schwefelalkalien trennt man die Schwefelverbindungen des Zinns von jenen des *Hg*, *Ag*, *Pb*, *Bi*, *Cu*, *Cd*. — Die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure — $SnS_2 + 4\,HCl = SnCl_4 + 2\,H_2S$ — unterscheidet das Zinnsulfid von den Sulfiden des Arsens. — Kochen mit Ammoncarbonatlösung ist jedoch zur Trennung des Schwefelzinns vom Schwefelarsen nicht zu empfehlen, weil hierbei ca. 10 Proc. SnS_2 mit dem Schwefelarsen in Lösung gehen; aus der Lösung des SnS_2 in Ammoncarbonat fällt verdünnte Schwefelsäure weisse, voluminöse Flocken des Zinnoxysulfides, $Sn_2S_3O \cdot xH_2O$; F. W. S. — Ferner löst sich Zinnsulfid leicht in Aetzalkalien, und zwar zu einem Gemenge von Alkalistannat, SnO_3R_2, mit Alkalisulfostannat, SnS_3R_2:

$$1.\quad Sn \begin{matrix} = \\ = \end{matrix} \begin{matrix} S \begin{matrix} + K \\ + K \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ S \begin{matrix} + K \\ + K \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = Sn \begin{matrix} = O \\ - OH \\ - OH \end{matrix} + OH_2 + 2\,SK_2;$$

die gebildete Zinnsäure geht nun sofort als Stannat in Lösung: 2. $SnO_3H_2 + 2\,KOH = SnO_3K_2 + 2\,H_2O$, während das entstandene Schwefelkalium, SK_2, mit noch vorhandenem Zinnsulfid sich vereinigt zu Sulfostannat: $2\,SnS_2 + 2\,SK_2 = 2\,SnS_3K_2$; also $3\,SnS_2 + 6\,KOH = SnO_3K_2 + 2\,SnS_3K_2 + 3\,H_2O$. — In Ammoniak löst sich das Stannisulfid nur schwer mit orangerother Farbe. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt Stannisulfid zu Metazinnsäure (neben Schwefelsäure)!

vorgenommen, so scheidet sich das Zinn am Zink ab, ohne das Platin zu schwärzen; *Nachweis des Zinns und Unterschied von Antimon.*

Mit Soda auf Kohle geschmolzen geben alle Zinnverbindungen weisse, ductile Metallflitter und sehr schwachen weissen Beschlag.[1])

Blei.

Pb = 206.4.

Das Blei, Plumbum, findet sich selten im metallischen Zustand, dagegen ist es allgemein verbreitet als Bleiglanz, PbS; viel weniger häufig kommen vor Cerussit, Weissbleierz, CO_3Pb, Anglesit, SO_4Pb, Chrombleierz, Rothbleierz, CrO_4Pb, Molybdänbleierz, Gelbbleierz, MoO_4Pb, Scheelbleierz, WO_4Pb. Die Gewinnung des Bleis geschieht fast ausschliesslich aus dem Bleiglanz, und zwar entweder durch die »Niederschlagsarbeit« oder den »Röstprozess«.[2])

Blei ist ein bläulich graues, sehr dehnbares, weiches Metall[3]) vom spec. Gew. 11.4; es schmilzt bei 334° und destillirt gegen 1700°. Das geschmolzene Blei bedeckt sich mit einem graugelben Pulver: »Bleiasche«, einem Gemenge von Blei mit Bleioxyd, PbO. Auf frischer

---

[1]) Zinnverbindungen lassen sich noch daran erkennen, dass sie beim Glühen auf Kohle nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution bläulich grüne Massen liefern.

[2]) Die »Niederschlagsarbeit« besteht darin, dass man den Bleiglanz mit Eisenabfällen niederschmilzt, wodurch Schwefeleisen und metallisches Blei entstehen: $PbS + Fe = FeS + Pb$. — Im »Röstprozess« wird der Bleiglanz zunächst an der Luft geröstet; es oxydirt sich hierbei ein Theil des Schwefelbleies zu Bleioxyd, resp. Bleisulfat: $PbS + 3O = PbO + SO_2$, resp. $PbS + 4O = SO_4Pb$. Beim darauffolgenden Glühen des Röstgutes unter Luftabschluss reagiren das gebildete Bleioxyd resp. schwefelsaure Blei mit dem unveränderten Schwefelblei: $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$, und, $SO_4Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2$. Das so gewonnene Blei heisst »Werkblei«; ist es silberhaltig, dann wird es durch »Pattinsoniren« oder die »Treibarbeit« auf Silber verarbeitet; cf. pag. 113 Anm.

[3]) Von den Legirungen des Bleis wurde das Schnellloth bereits pag. 215 erwähnt; das Hartblei oder Letternmetall enthält auf 4 bis 5 Theile Blei 1 Theil Antimon.

Schnittfläche zeigt das Blei hellen Glanz, an der Luft wird es jedoch matt durch oberflächliche Oxydation. In Berührung mit lufthaltigem Wasser bildet sich Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, das in Wasser wie das Bleioxyd, PbO, etwas löslich ist,[1]) und dieser Lösung alkalische Reaction ertheilt. Von Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Blei kaum angegriffen,[2]) Salpetersäure aber löst es leicht zu **salpetersaurem Blei,** $(NO_3)_2Pb$, *Bleinitrat:* $3\,Pb + 8\,NO_3H = 3\,(NO_3)_2Pb + 2\,NO + 4\,H_2O$; dieses krystallisirt in regulären Octaëdern und ist in 8 Theilen Wasser löslich. Beim Glühen zerfällt Bleinitrat in Stickstoffdioxyd, NO_2, Sauerstoff und **Bleioxyd,** PbO, Plumbum oxydatum, welches letztere auch durch Verbrennen von Blei, durch Glühen des Hydroxydes, $Pb(OH)_2$, oder Carbonates, CO_3Pb, erhalten wird. Wird hierbei ein Schmelzen des Oxyds vermieden, so resultirt Bleioxyd als gelbes, amorphes Pulver, Massicot, das bei Rothgluth schmilzt und zu einer schuppig-krystallinen Masse, Bleiglätte [Lithargyrum], erstarrt; die Bleiglätte hat, nach raschem Abkühlen, eine mehr gelbliche — Silberglätte, nach langsamem Abkühlen, eine mehr röthliche Farbe — Goldglätte. Aus seiner heiss gesättigten Lösung in Kalilauge scheidet sich das Bleioxyd beim Erkalten in rhombischen Prismen ab. Dem Bleioxyd, PbO, entsprechen die Bleisalze, PbX_2; cf. pag. 212f. Dieselben sind grossentheils in Wasser unlöslich; die in Wasser löslichen zeigen saure Reaction, zum Beweis, dass das Bleioxyd eine schwache Base ist, haben einen süsslichen,

---

[1]) Wenn aber das Wasser auch nur geringe Mengen von Kohlensäure oder Calciumcarbonat, Calciumsulfat enthält, so geht kein Blei in Lösung, indem sich dasselbe mit einer wasserunlöslichen Schicht von Bleicarbonat resp. -sulfat überzieht; bei Gegenwart von viel Kohlensäure ist jedoch Bleicarbonat etwas in Wasser löslich. Auf diese Verhältnisse muss in der Praxis, wenn es sich darum handelt, ob für eine Wasserleitung Bleiröhren verwendbar sind, Rücksicht genommen werden.

[2]) Wenn Luft zutreten kann, löst sich Blei auch in organischen Säuren, wie Essigsäure, weshalb zu Gebrauchsgegenständen Blei nicht benützt werden darf.

zusammenziehenden Geschmack (Bleizucker!) und wirken giftig.[1])

Alkalilaugen erzeugen in Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von **Bleihydroxyd,** $Pb(OH)_2$[2]); dasselbe löst sich, gleich dem Bleioxyd, in Akalilaugen, besonders beim Erwärmen, unter Bildung von *Alkaliplumbiten,*[3]) $Pb(OR)_2$; *charakteristisch für Blei.* Aus demselben Grunde sind auch die meisten unlöslichen Bleisalze, wie CO_3Pb, SO_4Pb, u. s. w. in Alkalien löslich. An der Luft absorbirt sowohl das Hydroxyd, wie das Oxyd Kohlensäure, CO_2.

---

[1]) **Bleizucker,** $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, essigsaures Blei, *Bleiacetat,* [Plumbum aceticum], ist das wichtigste Bleisalz der Technik. Es wird dargestellt durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure und krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Prismen. Der Bleiessig, *basisches Bleiacetat,* [Liquor plumbi subacetici], entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte; das einfachste basische Acetat hat die Formel: $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2 = 2(HO—Pb—C_2H_3O_2)$, d. i. also Bleiacetat, $C_2H_3O_2—Pb—C_2H_3O_2$, in welchem der eine »Essigsäurerest, $(C_2H_3O_2)$« durch »Hydroxyl, OH« vertreten ist. Von demselben lassen sich andere basische Acetate, wie I. $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot PbO$ und II. $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbO$ etc., folgendermassen ableiten: I. $C_2H_3O_2Pb—O\boxed{H + HO}—Pb—C_2H_3O_2 = C_2H_3O_2—Pb—O—Pb—C_2H_3O_2 + H_2O$, und II. $C_2H_3O_2—Pb—O—Pb—\boxed{C_2H_3O_2 + H}O—Pb—C_2H_3O_2 = C_2H_3O_2—Pb—O—Pb—O—Pb—C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. Ein Gemisch von 1 Theil Bleiessig mit 49 Theilen Wasser ist das officinelle Bleiwasser, [Aqua plumbi, Aqua Goulardi]. — Vgl. auch bei Essigsäure, Organische Chemie.

[2]) Analog dem Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, scheidet auch das Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, leicht Wasser ab und geht dadurch über in das Hydrat, $Pb_2O_3H_2 = HO—Pb—O—Pb—OH$; cf. pag. 216, Anm. 3. — Ammoniak, NH_3, fällt gleichfalls Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, (gemischt mit basischem Salz); Bleihydroxyd ist aber in überschüssigem Ammoniak unlöslich.

[3]) $Pb\begin{matrix}-O\boxed{H + HO}Na\\-O\boxed{H + HO}Na\end{matrix} = \underset{\text{Natriumplumbit}}{Pb\begin{matrix}-ONa\\-ONa\end{matrix}} + 2H_2O$, und

$Pb{=}\boxed{O + HOK}{+}HOK = \underset{\text{Kaliumplumbit}}{Pb\begin{matrix}-OK\\-OK\end{matrix}} + OH_2$.

Salzsäure oder lösliche Chlormetalle fällen weisses **Chlorblei,** $PbCl_2$, *Bleichlorid,* in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, in heissem Wasser leichter lösliche rhombische Nadeln[1]); *Nachweis des Bleis.*

Jodkalium, JK, bewirkt einen gelben Niederschlag von **Jodblei,** PbJ_2, *Bleijodid,* löslich in kochender Essigsäure; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in goldgelben Flimmerchen; *charakteristisch für Blei.*

Verdünnte Schwefelsäure oder lösliche Sulfate geben mit Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von **schwefelsaurem Blei,** SO_4Pb, *Bleisulfat.* Dieses ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure, wobei das saure Salz, $(SO_4H)_2Pb \cdot H_2O$, entsteht![2]) Ferner löst es sich in Alkalien, sowie in basisch weinsaurem und basisch essigsaurem Ammonium;[3]) *Nachweis des Bleis.*

Mit chromsauren Alkalien, CrO_4K_2 resp. $Cr_2O_7K_2$, entsteht eine gelbe Fällung von **chromsaurem Blei,**

---

[1]) In Ammoniak ist das Chlorblei unlöslich, da sich basisches Chlorid, Pb(OH)Cl, bildet: *Unterschied von Chlorsilber;* cf. pag. 160, Anm. 2:

$$Pb\begin{matrix}-Cl\\ \boxed{-Cl + NH_4} - OH\end{matrix} = \underset{\text{Basisches Bleichlorid}}{Pb\begin{matrix}-Cl\\ -OH\end{matrix}} + ClNH_4.$$

[2]) Wegen dieser Löslichkeit des Bleisulfats in concentrirter Schwefelsäure muss man bei der *Trennung des Bleis vom Wismuth* die mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe (SO_3) eingedampfte salpetersaure Lösung etwas mit Wasser verdünnen, wodurch $(SO_4H)_2Pb$ in SO_4Pb und Schwefelsäure zerfällt! Es darf jedoch nur so weit verdünnt werden, dass man die Flüssigkeit eben filtriren kann, weil sonst Gefahr vorhanden ist, dass sich dem Bleisulfat basisches Wismuthsulfat, $SO_4(BiO)_2$, beimengt!

[3]) In Alkalien löst sich Bleisulfat zu Plumbit: $SO_4Pb + 4NaOH = SO_4Na_2 + Pb(ONa)_2 + 2H_2O$. Basisch weinsaures und basisch essigsaures Ammonium wird erhalten durch Vermischen gleicher Volumina Ammoniak und der Säuren; in diesen Flüssigkeiten löst sich Bleisulfat zu basisch weinsaurem resp. basisch essigsaurem Blei. Um in einer solchen Lösung das Blei mit Hülfe von Kaliumchromat, CrO_4K_2, nachweisen zu können, muss man die Lösung vor dem Zusatz des Reagens mit Essigsäure neutralisiren!

CrO_4Pb, *Bleichromat*, Chromgelb, das in Alkalilaugen löslich ist;[1]) *charakteristisch für Blei.*

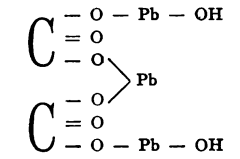
Ammoniumcarbonat liefert in der Kälte normales Bleicarbonat, CO_3Pb, wogegen Kalium- und Natriumcarbonat basisches Bleicarbonat von wechselnder Zusammensetzung niederschlagen. Das technische **Bleiweiss** [Cerussa], Plumbum hydrico-carbonicum ist ebenfalls ein basisches Carbonat; seine Zusammensetzung entspricht meist der Formel, $2\,CO_3Pb \cdot Pb(OH)_2$ [2]). Man gewinnt das Bleiweiss nach verschiedenen Methoden, welche gewöhnlich darauf hinauslaufen, dass basisch essigsaures Blei durch Kohlendioxyd zerlegt wird.[3])

Aus nicht zu stark sauren[4]) Bleisalzlösungen

---

[1]) Bleichromat löst sich in Alkalien zu Plumbit, neben Alkalichromat: $CrO_4Pb + 4\,NaOH = Pb(ONa)_2 + CrO_4Na_2 + 2\,H_2O$. Wird es aber mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Alkali behandelt, so bildet sich Chromroth, *basisches Bleichromat*, $CrO_4Pb \cdot Pb(OH)_2$ resp. $CrO_4Pb \cdot PbO$.

[2]) Structurchemisch:



[3]) Nach dem holländischen Verfahren werden zusammengerollte Bleiplatten in thönerne Töpfe gebracht, die etwas Essig enthalten, und die so beschickten Töpfe, in Mist vergraben, längere Zeit sich selbst überlassen. Durch Einwirkung von Luft und Essigsäure auf das Blei bildet sich nun basisches Bleiacetat, welches durch die in dem verwesenden Miste entstehende Kohlensäure in basisches Bleicarbonat verwandelt wird. — Französisches Verfahren. Es wird in die Lösung von Bleiessig Kohlendioxyd eingeleitet, wodurch Bleiweiss ausfällt und Bleizucker gelöst bleibt, z. B.: $3\,[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,PbO] + 4\,CO_2 + 2\,H_2O = 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,[2\,CO_3Pb \cdot Pb(OH)_2]$. Durch Auflösen von Bleiglätte in der Lösung des Bleizuckers erhält man wieder Bleiessig, der mit Kohlendioxyd behandelt wird u. s. w. — Englisches Verfahren. Man verreibt Bleiglätte mit einer Bleizuckerlösung und sättigt hierauf das entstandene Gemisch mit Kohlendioxyd.

[4]) Eine Lösung soll bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff im Allgemeinen überhaupt nur 2 Procent freie

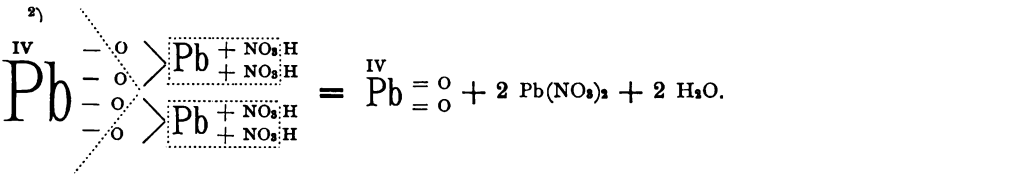
fällt Schwefelwasserstoff schwarzes **Bleisulfid,** PbS, unlöslich in verdünnten Säuren und Schwefelalkalien;[1]) *Nachweis des Bleis.*

Wird Bleioxyd längere Zeit auf 300 bis 400° erhitzt, so verwandelt es sich in ein scharlachrothes, krystallines Pulver, **Mennige** Pb_3O_4, [Minium]. Letztere ist aufzufassen als das *Bleioxydsalz der Orthobleisäure,* $\overset{IV}{Pb}O_4\overset{II}{Pb_2}$, denn beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure gehen zwei Mol. Bleioxyd in Lösung und es hinterbleibt **Bleidioxyd,** PbO_2, Bleisuperoxyd, als dunkelbraunes Pulver: $Pb_3O_4 + 4\,NO_3H = PbO_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$[2]). Bleidioxyd wird auch erhalten beim Einleiten von Chlor in eine mit viel Natriumacetat versetzte Bleisalzlösung: $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl = PbO_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,ClH$. Dasselbe löst sich in kalter concentrirter Salzsäure zu einer rothgelben Flüssigkeit, die *Bleitetrachlorid,* $PbCl_4$,[3]) enthält: $PbO_2 + 4\,HCl$

Säure enthalten. Ist z. B. in einer Bleisalzlösung viel freie Salzsäure oder Salpetersäure vorhanden, so entstehen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff rothbraune Niederschläge von Bleisulfochlorid, $PbCl_2 \cdot 2\,PbS$, resp. Bleisulfonitrat, $Pb(NO_3)_2 \cdot 2\,PbS$, die nur äusserst schwierig durch längeres Einleiten in schwarzes Bleisulfid umgewandelt werden können.

[1]) Die Unlöslichkeit des Schwefelbleis, PbS, in Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns, seine Löslichkeit in verdünnter, warmer Salpetersäure von dem Schwefelquecksilber.

[2])



[3]) Da diese rothgelbe Lösung von Bleidioxyd in Salzsäure beim Erwärmen leicht Chlor abgibt, $PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$, wird das Bleidioxyd gewöhnlich »Bleisuperoxyd genannt; cf. pag. 60 Anm. 1. Selbstverständlich entwickelt auch die Mennige beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor: $Pb_3O_4 + 8\,ClH = Cl_2 + 3\,PbCl_2 + 4\,H_2O$. Beide, das Bleisuperoxyd und die Mennige, werden in

$= PbCl_4 + 2\,H_2O$. Stark erhitzt, zerfällt das Bleidioxyd ebenso wie die Mennige, in Bleioxyd und Sauerstoff. Bleidioxyd ist das Anhydrid der **Bleisäure,** PbO_3H_2, welche bei der Elektrolyse von Bleisalzen am positiven Pol als blauschwarze, glänzende Substanz sich absetzt.[1])

Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen geben alle Bleiverbindungen ein dehnbares Metallkorn, neben einem gelben Beschlag von Oxyd.

Zink fällt das Blei aus seinen Lösungen in glänzenden Krystallblättern (Bleibaum).

Alle Bleiverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spectrum derselben zeigt charakteristische Linien im Grün; die letzteren drei Reactionen können ebenfalls zum *Nachweis des Bleis* benützt werden.

Die V. Gruppe umfasst die Elemente:

2. Stickstoff,
3. Phosphor,
4. Vanadin,
5. Arsen,
6. Niob,

---

der Analyse als Oxydationsmittel benützt. — Nach Fȳedrich bildet das **Bleitetrachlorid**, $PbCl_4$, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Ammoniumsalz, $PbCl_6(NH_4)_2$, dargestellt, eine klare, gelbe, das Licht stark brechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

[1]) Ferner geht Bleidioxyd beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge in Lösung und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von **bleisaurem Kalium**, $PbO_3K_2 \cdot 3\,H_2O$, *Kaliumplumbat* ab. Die Lösung dieses Salzes gibt mit Kaliumplumbit, $Pb(OK)_2$, einen gelben Niederschlag, $Pb_3O_4 \cdot H_2O$, der bei gelindem Erwärmen in die rothe Mennige, Pb_3O_4, sich verwandelt, welches Verhalten die angegebene Constitution der Mennige, $\overset{IV}{Pb}O_4\overset{II}{Pb_2}$, durchaus bestätigt. — Alle diese Verbindungen beweisen zur Genüge die Vierwerthigkeit des Bleis; eine weitere Stütze für dieselbe ist das *Bleitetraäthyl*, $\overset{IV}{Pb}(C_2H_5)_4$, cf. »Organische Chemie«.

7. Antimon,
8. Didym,[1])
10. Tantal,
11. Wismuth.[2])

In der V. Gruppe kommt der metalloïde Habitus noch weiter zum Durchbruch: Es werden nicht allein vier der Elemente, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, den Metalloïden zugezählt, sondern es besitzen auch die für diese Gruppe besonders charakteristischen Pentoxyde, $R_2^{V}O_5$, ausnahmslos die Eigenschaften von Säure-Anhydriden. Naturgemäss nimmt der saure Charakter der Pentoxyde mit Zunahme des Atom-Gewichtes ab, cf. pag. 31, Anm. 3, so dass das Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5, in Folge der fast vollkommenen metallischen Natur des Wismuths mehr das Verhalten eines »Superoxydes« aufweist.[3]) Damit übereinstimmend, ist das Wismuth nicht im Stande, mit Wasserstoff sich zu einem Hydrür der Form, $R^{III}H_3$, zu vereinigen. Die anderen Elemente der unpaaren Reihen liefern jedoch, wie das typische Element, der Stickstoff, als metalloïde Substanzen, die flüchtigen Wasserstoffverbindungen, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3; cf. pag. 31. Ferner vermögen die Schwermetalle Vanadin[4]),

---

[1]) Das *Didym* wurde von Mendelejeff wegen des durch Brauner aufgefundenen Pentoxydes, Di_2O_5, in die V. Gruppe des Systems, jedoch nur bedingungsweise, eingereiht. Die Stellung des Didyms ist übrigens schon deshalb problematisch, weil es wohl kaum als elementarer Körper betrachtet werden darf; cf. pag. 169, Anm. 1.

[2]) Vgl. pag. 37 Anm. 1.

[3]) Cf. pag. 60 Anm. 1. — Das Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5, gehört, wie das Bleidioxyd, PbO_2, zur Klasse der »Schwermetallsuperoxyde«; beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es Chlor: $Bi_2O_5 + 10\,HCl = 2\,BiCl_3 + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O$.

[4]) *Vanadin*, Vd = 51.1, findet sich hauptsächlich als vanadinsaures Blei und in einigen Eisenerzen. Es ist ein hellgraues metallglänzendes Pulver vom spec. Gew. 5.5, das beim Erhitzen zu dem Pentoxyd, Vd_2O_5, eine braune Masse, verbrennt. Letzteres löst sich in Alkalien und liefert Salze einer Orthovanadinsäure, VdO_4H_3,

Niob[1]), Tantal[2]), entsprechend ihrer Stellung in den paaren Reihen, cf. pag. 30, keine flüchtigen Hydrüre zu bilden. Das typische Element der Gruppe, der Stickstoff, zeigt in seinen Eigenschaften grosse Analogie mit jenen der Elemente der »Phosphor-Reihe«; cf. pag. 27.

Stickstoff.

N = 14.0.

Der Stickstoff, Nitrogenium[3]), findet sich in freiem Zustande als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, welche dem Volumen nach aus ungefähr $^4/_5$ Stickstoff und $^1/_5$ Sauerstoff besteht. In Verbindungen ist er ein wichtiger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers (Blut, Eiweiss etc.), ferner kommt er gebunden vor als Ammoniak und als Nitrate (Chilisalpeter).

Die einfachste Weise, Stickstoff darzustellen, ist, der atmosphärischen Luft den Sauerstoff zu entziehen, was auf verschiedene Art geschehen kann. Man verbrennt z. B. in einem durch Wasser vermittelst einer Glasglocke abgesperrten Luftvolumen Phosphor; letzterer verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff zu Phosphor-

---

Pyrovanadinsäure, $Vd_2O_7H_4$, resp. Metavanadinsäure, VdO_3H (Analogie mit Phosphor). Glühen im Wasserstoffstrom reducirt das Pentoxyd zu dem schwarzen, metallisch glänzenden Trioxyd, Vd_2O_3. Ausserdem vermag das Vanadin noch die Oxyde, Vd_2O, VdO, Vd_2O_4 zu bilden (Analogie mit Stickstoff). Ein Vanadinpentachlorid ist nicht bekannt, wohl aber das Oxychlorid, $VdOCl_3$; ferner kennt man noch die Chloride, $VdCl_4$, $VdCl_3$, $VdCl_2$.

[1]) *Niob*, Nb = 94.0, findet sich als Niobpentoxyd, Nb_2O_5, häufig zusammen mit Tantalpentoxyd, Ta_2O_5, in den seltenen Mineralien Euxenit, Fergusonit, Yttrotantalit etc. Das flüchtige Pentachlorid, $NbCl_5$, ist durch Wasser zersetzbar. Das Niboboxyfluorid, $NbOFl_3$, gibt mit Alkalifluoriden eine ganze Reihe von Doppelsalzen.

[2]) *Tantal*, Ta = 182.3, ist dem Niob sehr ähnlich und liefert den Verbindungen des letzteren analoge Körper.

[3]) Lavoisier nannte dieses Gas »Azote« (α *privativum*; ζωτικός, das Leben erhaltend), daher auch das in Frankreich übliche Zeichen »Az« für Stickstoff; letztere Bezeichnung ist eine Verdeutschung von Azote. Chaptal schlug den Namen »Nitrogène« vor, da Stickstoff im Salpeter enthalten sei (*nitrum*, Salpeter; γεννάω, erzeugen).

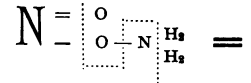
pentoxyd, welches im Wasser sich auflöst: $P_2 + O_5 = P_2O_5$, und, $P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3$, so dass in der Glasglocke Stickstoff zurückbleibt. Oder man leitet Luft, die mit Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure gewaschen wurde, über eine lange Schicht glühender Kupferdrehspähne, welche sich in einer Glasröhre befinden und zur Aufnahme des Sauerstoffs dienen: $Cu + O = CuO$. Ausserdem entsteht Stickstoff bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak: $NH_3 + 3Cl = N + 3HCl$; $3HCl + 3NH_3 = 3NH_4Cl$, sowie beim Erhitzen von salpetrigsaurem Ammonium, *Ammoniumnitrit*, NO_2NH_4, welches dadurch in Stickstoff und Wasser gespalten wird: $NO_2NH_4 = N_2 + 2H_2O$.[1])

Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas; spec. Gew. 0.97; kritische Temperatur 146°; kritischer Druck 35 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. Stickstoff ist sehr indifferent; er unterhält weder die Athmung, noch die Verbrennung, ist selbst nicht brennbar und vereinigt sich direct nur mit wenigen Elementen, wie Bor, Magnesium, Silicium, Titan; indirect liefert er aber eine grosse Anzahl wohl charakterisirter Verbindungen. In Wasser ist Stickstoff nur wenig löslich; Alkohol löst ihn etwas besser. Der Stickstoff wird gewöhnlich daran *erkannt*, dass das zu untersuchende Gas keines der Kriterien der anderen Gase (Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff etc.) aufweist.

In der **atmosphärischen Luft**, welche ein Gemenge ist von 23 Gewichtstheilen (20.9 Volumproc.) Sauerstoff und 77 Gewichtstheilen (79.1 Volumproc.) Stickstoff[2]),

---

[1]) Structurchemisch:



Nach Böttger lässt sich Stickstoff bequem darstellen durch Kochen einer Lösung von 1 Theil Kaliumdichromat, 1 Theil Ammoniumnitrat und 1 Theil Natriumnitrit in 3 Theilen Wasser.

[2]) Die Gewichts-Zuammensetzung der Luft ermittelten Boussingault und Dumas, indem sie ein bestimmtes von Feuchtigkeit, Kohlendioxyd und Ammoniak befreites Volumen Luft über eine gewogene Menge glühendes Kupfer leiteten, welches den Sauerstoff

spielt der Stickstoff hauptsächlich die Rolle eines Verdünnungsmittels; seine Anwesenheit in der Luft mässigt die oxydirenden Eigenschaften des reinen Sauerstoffs. Bei 0^0 und 760 mm Druck wiegt ein Liter Luft 1.293 Gramm; die Luft ist demnach 773mal leichter als Wasser und 14.45mal schwerer als Wasserstoff; cf. pag. 14. Obwohl nun die Luft thatsächlich ein Gemenge und nicht etwa eine chemische Verbindung von Sauerstoff mit Stickstoff vorstellt, *zeigt* in Folge der Diffusion, cf. pag. 44, Anm. 3, *das Verhältniss der beiden Gase in der Atmosphäre nur ganz geringe Schwankungen.* Wegen dieser ausserordentlichen und für ein Gemenge sonst sehr auffallenden Constanz der Zusammensetzung glaubte man früher, die Luft für eine chemische Verbindung ansehen zu dürfen. Die Unrichtigkeit einer solchen Annahme lässt sich jedoch leicht nachweisen: I. Die Gase verbinden sich stets in einfachen Volumverhältnissen, was bei den in der Luft vorhandenen Raumtheilen Stickstoff und Sauerstoff nicht der Fall ist. II. Bei der Bildung von Verbindungen findet die chemische Vereinigung immer im Verhältniss der respectiven Atom-Gewichte statt; dies trifft in Bezug auf den Stickstoff und Sauerstoff der Luft durchaus nicht zu. III. Ferner kann durch Mischung von Stickstoff (79.1 Vol.) mit Sauerstoff (20.9 Vol.) ein Gasgemisch

aufnahm, während der Stickstoff in einen luftleeren Ballon einströmte. Die Gewichtszunahme des Kupfers ergibt die Sauerstoffmenge, jene des Ballons die Stickstoffmenge. Beide Forscher fanden so, dass die Luft aus 23.005 Proc. Sauerstoff und 76.995 Proc. Stickstoff dem Gewichte nach besteht. — Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Luft benützte Bunsen folgende von ihm ausgearbeitete gasometrische Methode: In ein sehr genau kalibrirtes Eudiometer bringt man eine gewisse Menge Luft, liest deren Volum ab, setzt dann eine genügende Menge Wasserstoff hinzu und liest nun das Volumen des Gasgemisches ab. Man lässt alsdann einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen und misst das entstandene Volumen nach der Explosion und nach völligem Erkalten. Man findet, dass eine Volumenverkleinerung eingetreten ist, da der vorhandene Sauerstoff mit dem doppelten Volumen Wasserstoff sich zu flüssigem Wasser vereinigt hat; der dritte Theil der Volumverminderung gibt demnach das Volumen des Sauerstoffs. 28 Analysen lieferten Bunsen als Durchschnittszahl 20.924 Volumproc. Sauerstoff. Regnault, welcher eine etwas verschiedene eudiometrische Methode bei seinen Bestimmungen anwandte, erhielt ganz naheliegende Werthe.

erhalten werden, das alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft besitzt, ohne dass bei der Mischung irgend eine Aenderung der Temperatur oder des Volumens bemerkbar wäre. IV. Es entspricht die Zusammensetzung der in Wasser gelösten Luft durchaus dem für Gasgemische giltigen Gesetze der Absorption[1]), da die Lösung der Luft in Wasser nach Bunsen nur 65.1 Volumproc. Stickstoff, dafür aber 34.9 Volumproc. Sauerstoff enthält. Ausser Stickstoff und Sauerstoff sind in der Luft in geringen Mengen stets vorhanden Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak.[2]) Die Menge des

---

[1]) Indem ein Gas in Wasser, welches von einem anderen Gase gesättigt ist, sich entsprechend seiner Löslichkeit auflöst, gerade als ob das erstere Gas gar nicht vorhanden wäre, so enthält die Lösung von Luft in Wasser auch mehr Sauerstoff als die Luft selbst, weil der Sauerstoff in Wasser sich leichter löst, wie der Stickstoff. — Diese Thatsache ist von Wichtigkeit in Bezug auf die im Wasser lebenden Thiere.

[2]) Den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ermittelt man gewöhnlich durch »Hygrometer« oder direct durch Wägung, indem man ein gemessenes Luftvolumen durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr streichen lässt; die Gewichtszunahme des letzteren zeigt den Wasser-Gehalt des Luftvolumens an. — Der Kohlendioxyd-Gehalt der Luft lässt sich gleichfalls durch directe Wägung bestimmen. Schaltet man nämlich beim vorigen Versuch hinter dem Chlorcalciumrohr eine gewogene Röhre mit Aetzkali ein, welches das Kohlendioxyd absorbirt, so ergibt die Zunahme des Gewichtes der Aetzkaliröhre den Gehalt des Luftvolumens an Kohlendioxyd. Nach Pettenkofer kann man das Kohlendioxyd der Luft folgendermassen titrimetrisch bestimmen: Man bringt die zu untersuchende Luft entweder durch Saugen oder mit einem Blasebalg in einen mehrere Liter haltenden Glaskolben, gibt hierauf eine abgemessene Lösung von Baryumhydroxyd, deren Gehalt bekannt ist, in den Kolben, verschliesst ihn mit einer Kautschukkappe und schüttelt längere Zeit gut um. Nach einigem Stehen nimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Theil der Flüssigkeit heraus nnd bestimmt den noch vorhandenen Baryt mit einer titrirten Oxalsäurelösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator; cf. pag. 73, Anm. 2; die Baryt- und Oxalsäurelösung stellt man derart ein, dass von beiden 1 ccm 1 mg Kohlendioxyd entspricht. — Der Ammoniak-Gehalt der Luft ist nicht allein sehr gering, sondern auch sehr wechselnd; er wird nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Das Ammoniak ist übrigens ein sehr wichtiger Bestandtheil der Atmosphäre, da dasselbe vorzugsweise die Quelle des in den Pflanzen enthaltenen Stickstoffs bildet. Aber es sind auch alle Pflanzen, in geringerem oder grösserem Masse, befähigt, den Stickstoff der Luft direct zu assimiliren!

Wasserdampfes in der Luft hängt hauptsächlich ab von der Temperatur; sie entspricht daher der Dampftension des Wassers, cf. pag. 57, Anm. 1, beträgt aber gewöhnlich nur 50 bis 70 Procent der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd beträgt durchschnittlich 0.04 Proc.; cf. pag. 197. In der Luft von geschlossenen Räumen, in welchen sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, oder in denen viele Gasflammen brennen etc., kann sich das Kohlendioxyd derart anreichern, dass es, wenn nicht genügend für Ventilation gesorgt ist, schädliche Wirkungen ausübt. Sehr gering ist der Ammoniak-Gehalt der Luft; in grossen Städten beläuft sich derselbe auf 0.04 bis 0.1 Gewichtstheile Ammoniak in 1000 Gewichtstheilen Luft. Dann enthält die Luft gewöhnlich noch, wenn auch in äusserst geringer Menge, Salze, wie Chlornatrium, Ammoniumnitrit, etc., ferner Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und schliesslich Staub[1]), in welchem immer die mikroskopischen Keime niederer Organismen vorkommen; letztere sind, wie Pasteur u. A. nachwiesen, die Erreger der Gährung, Fäulniss und häufig auch gewisser Krankheiten.

Charakteristisch für die metalloïde Natur des Stickstoffs und dessen Stellung in der V. Gruppe des Systems ist dessen *Hydrür*, NH_3, das **Ammoniak.** Wie erwähnt, kommen sehr geringe Mengen dieses Gases in der Luft vor, und zwar gebunden an Säuren; Salze des Ammoniaks finden sich daher auch in den natürlichen Wässern und im Erdboden. Bei der Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft, sowie beim Lösen von Metallen (Zink, Zinn) in kalter verdünnter Salpetersäure entsteht *Ammoniumnitrat*, NO_3NH_4[2]); *Ammoniumnitrit*,

[1]) Wird Luft durch Baumwolle filtrirt, so hält letztere die organischen Stäubchen zurück. Derartig filtrirte Luft vermag den Prozess der Gährung oder Fäulniss nicht mehr einzuleiten und Tyndall nennt dieselbe, da ein durchfallender Lichtstrahl keine »Sonnenstäubchen« erkennen lässt, »optisch rein«.

[2]) **Salpetersaures Ammonium**, *Ammoniumnitrat*, NO_3NH_4, wird dargestellt durch Sättigung von Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure, wobei sich NH_3 und NO_3H unter Bildung des Salzes, NO_3NH_4, addiren; cf. pag. 237. Beim Abdampfen resultirt es in farblosen, leicht

NO_2NH_4[1]), bildet sich beim Verdunsten von Wasser an der Luft, bei jeder Art von Verbrennung, bei der Elektrolyse von Wasser; *Ammoniumcarbonate* (siehe weiter unten) treten in reichlicher Menge auf bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, weshalb Ammoncarbonate stets in der Ackererde sich vorfinden. Ferner ist die trockene Destillation solcher organischer Substanzen[2]) eine ergiebige Quelle für Ammoniak. Da nun die Steinkohle gegen 1.5 Proc. Stickstoff enthält, so geht derselbe bei der Leuchtgasfabrication grösstentheils in Ammoniak über. Durch das Waschen des Leuchtgases mit Wasser wird alles Ammoniak zurückgehalten — »Gaswasser«; letzteres neutralisirt man mit Salzsäure, verdampft zur Trockene, sublimirt den aus Salmiak, $ClNH_4$[2]), bestehenden Rückstand, um ihn zu reinigen, und erhitzt das sublimirte Salz mit Aetzkalk: $2\,ClNH_4 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$. Das gasförmig entweichende Ammoniak leitet man in Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist;[3]) *auf diese Weise gewinnt man gegenwärtig fast ausschliesslich die Ammoniumsalze und das freie Ammoniak aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken.* Zum Studium seiner Eigenschaften trocknet man das Gas mit Aetzkalk[4]) und fängt es über Quecksilber auf. Das Ammoniak ist also ein

---

löslichen, mit Kaliumnitrat isomorphen Krystallen. Es schmilzt bei 159° und zersetzt sich gegen 186° in Stickstoffoxydul und Wasser; siehe pag. 249.

[1]) **Salpetrigsaures Ammonium**, *Ammoniumnitrit*, NO_2NH_4, erhält man durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit salpetriger Säure, ganz rein durch Umsetzung von Silbernitrit, NO_2Ag, mit Chlorammonium, $ClNH_4$. Es bildet eine farblose krystalline, wenig beständige Masse, die beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser zerfällt; cf. pag. 231.

[2]) Bis zum vorigen Jahrhundert wurde das technisch wichtigste Ammoniumsalz, der Salmiak, $ClNH_4$, in der Oase des Jupiter Ammon (Aegypten) durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen. Daher stammt auch die Benennung Salmiak, zusammengezogen aus *sal ammoniacum*.

[3]) Bei 0° und 760mm Druck absorbirt 1 Vol. Wasser 1050 Vol. Ammoniak.

[4]) Mit Chlorcalcium kann Ammoniak nicht getrocknet werden, cf. pag. 129, Anm. 1.

farbloses Gas; es lässt sich leicht an seinem stechenden Geruch *erkennen*; spec. Gew. 0.589 (Luft = 1), resp. 8.5 (H = 1). Bei 10^0 wird es durch einen Druck von 6.5 Atmosphären, oder aber bei gewöhnlicher Temperatur durch Abkühlen auf -40^0 zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit (spec. Gew. 0.623 bei 0^0) verdichtet, die bei -80^0 zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.[1]) Ammoniak vermag die Verbrennung nicht zu unterhalten und brennt in Luft nur mit Unterstützung einer Flamme fahlgelb. Dagegen verbrennt es in Sauerstoff — $2\,NH_3 + 3\,O = N_2 + 3\,H_2O$ — und umgekehrt, der Sauerstoff auch in Ammoniakgas; cf. pag. 192, Anm. 1. Glühhitze und kräftige elektrische Entladungen zerlegen Ammoniak (2 Vol.) in Stickstoff (1 Vol.) und Wasserstoff (3 Vol.); daraus folgt für Ammoniak die Formel NH_3. Das gasförmige Ammoniak ertheilt seiner wässerigen Lösung alle seine Eigenschaften, wie z. B. Geruch, alkalische Reaction u. s. w. Diese wässerige Lösung heisst Aetzammoniak oder kurzweg Ammoniak und wird im gewöhnlichen Leben »Salmiakgeist« genannt; sie enthält, bei 4^0 mit dem Gase gesättigt, ca. 30 Proc. NH_3; spec. Gew. 0.897. Der officinelle Liquor Ammonii caustici,[2]) mit 10 Proc. NH_3, hat das spec. Gew. 0.96. Den Ammoniak-Gehalt *bestimmt* man entweder mit dem Aräometer oder genau durch Titriren mit Normal-Säure; cf. pag. 73, Anm. 2.

Die Ammoniakflüssigkeit reagirt stark alkalisch.[3]) Dieselbe kann aufgefasst werden als Lösung von *Ammoniumhydroxid, $NH_4 \cdot OH$,* das in seiner Zu-

---

[1]) Flüssiges Ammoniak absorbirt beim Verdunsten sehr viel Wärme, weshalb es Carré zur Erzeugung von Kälte und Eis benützt. Die Eismaschinen von Carré werden aber in neuerer Zeit mehr und mehr verdrängt durch die Methode von Windhausen, welche die Expansion comprimirter Luft zum gleichen Zwecke nutzbar macht.

[2]) Eine Mischung von Ammoniak, Alkohol und Anisöl ist officinell unter dem Namen Liquor Ammonii anisatus.

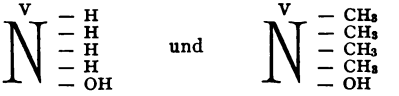
[3]) Indem beim Kochen der Ammoniakflüssigkeit alles Ammoniak wieder gasförmig entweicht, nannte man früher das Ammoniak sehr treffend Alcali volatile (flüchtiges Alkali), im Gegensatz zu dem nicht flüchtigen Aetzkali und Aetznatron, dem Alcali fixum.

sammensetzung dem *K-OH* entspräche.[1]) Die Gruppe „*NH*$_4$" findet sich nun wieder in den Salzen des Ammoniaks, welche bemerkenswerther Weise durch Addition der Säuren zu Ammoniak entstehen: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$; $2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$, u. s. f. *Die einwerthige Gruppe „NH*$_4$*" spielt demnach die Rolle eines einwerthigen Alkalinetalls; man hat derselben den Namen „Ammonium" beigelegt und bezeichnet die Salze des Ammoniaks als „Ammoniumsalze"*. Der metallische Charakter der Gruppe „*NH*$_4$" wird übrigens bestätigt durch die Existenzfähigkeit eines *Ammoniumamalgams*,[2]) und weiterhin durch die Thatsache, dass die **Ammoniumsalze** den Kaliumsalzen sehr ähnlich und vielfach isomorph sind.

Durch Neutralisiren von Ammoniak mit Salzsäure[3]) erhält man den **Salmiak**, Chlorammonium,

---

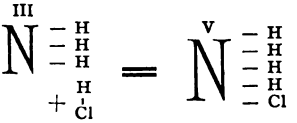
[1]) Für diese Auffassung spricht vor Allem die Existenz der sog. Ammoniumbasen, wie $N(CH_3)_4OH$ (siehe Organische Chemie), denn es sind *analog constituirt* das



Ammoniumhydroxyd. Tetramethylammoniumhydroxyd.

[2]) Das Ammoniumamalgam entsteht, ganz analog dem Kalium- und Natriumamalgam, am negativen Pol bei der Elektrolyse von Salmiak in Gegenwart von Quecksilber. Man erhält es auch durch Uebergiessen von Natriumamalgam mit einer concentrirten Salmiaklösung: $NaHg_x + ClNH_4 = NaCl + (NH_4)Hg_x$. Es bildet eine äusserst voluminöse Masse von metallischem Aussehen und zersetzt sich leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

[3]) Es addirt sich hierbei die Salzsäure an das Ammoniak, wodurch zugleich der 3werthige Stickstoff des Ammoniaks übergeht in den 5werthigen Stickstoff des Ammoniums:



Die Umwandlung von Ammoniak oder eines Ammoniakderivates in eine »Ammoniumverbindung« documentirt sich also stets durch den Uebergang des Stickstoff aus seiner 3werthigen Form in die 5werthige.

$ClNH_4$, *Ammoniumchlorid* [Ammonium chloratum]; cf. pag. 235. Salmiak wird auch dargestellt durch Erhitzen von Kochsalz mit Ammoniumsulfat[1]): $2\,ClNa + SO_4(NH_4)_2 = SO_4Na_2 + 2\,ClNH_4$. Salmiak sublimirt, ohne vorher zu schmelzen und anscheinend ohne Zersetzung,[2]) in Form harter faseriger Massen. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt er in farblosen Würfeln oder Octaëdern von scharf salzigem Geschmack. Das officinelle Ammonium chloratum ferratum ist ein Gemisch von 92.5 Proc. $ClNH_4$ mit 7.5 Proc. $FeCl_3$[3]).

Die Sublimation von Ammoniumsulfat mit Bromkalium ergibt das **Bromammonium,** *Ammoniumbromid,* $BrNH_4$, [Ammonium bromatum], weisse, in Wasser leicht lösliche Würfel.[4])

Beim Erhitzen von Salmiak oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat sublimirt eine weisse, durchscheinende, harte, stark nach Ammoniak riechende Masse, **anderthalbfach kohlensaures Ammonium,** $(CO_2)_2 \cdot (NH_3)_3 \cdot H_2O$, das Ammoniumcarbonat des Handels [Ammonium carbonicum]. Dieses Salz kann als Verbindung von *primärem Ammoniumcarbonat,* $CO_3(NH_4)H$,[5],

---

[1]) **Schwefelsaures Ammonium,** *Ammoniumsulfat,* $SO_4(NH_4)_2$ wird durch Sättigen des »Gaswassers« mit Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, welche bei 140° schmelzen und bei höherer Temperatur in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und sublimirendes *Ammoniumsulfit,* $SO_3(NH_4)_2$, zerfallen. Es wird in bedeutenden Mengen zur Fabrikation künstlicher Dünger gebraucht.

[2]) Bei der Sublimation spaltet sich jedoch der Salmiak in Salzsäure und Ammoniak, welche durch Abkühlung sich wieder zu dem ursprünglichen Salz vereinigen. Die Dissociation des Salmiaks ist bei 350° vollständig; alsdann beträgt die Dampfdichte 13.3 (H = 1), was der Dampfdichte eines Gemenges gleicher Moleküle NH_3 (8.5) und HCl (18.2) entspricht; cf. pag. 54 Anm. 3. Eine ähnliche Zersetzung erleidet der Salmiak beim Kochen seiner wässerigen Lösung; es entweicht etwas Ammoniak und die Flüssigkeit enthält freie Salzsäure.

[3]) Dieses Gemisch führt auch den Namen »Eisensalmiak« und enthält das granatrothe Doppelsalz, $FeCl_3 \cdot 2\,ClNH_4 \cdot H_2O$.

[4]) **Jodammonium,** *Ammoniumjodid,* JNH_4, entsteht durch Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder durch Umsetzung von Jodkalium mit Ammoniumsulfat; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

[5]) Das *normale* oder *secundäre Ammoniumcarbonat,* $CO_3(NH_4)_2$, scheidet sich als weisses krystallines Pulver aus, wenn man durch die

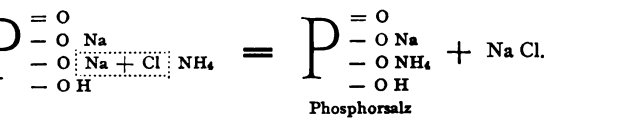
mit *carbaminsaurem Ammonium*, $NH_2 \cdot CO \cdot ONH_4$,[1]) betrachtet werden. Es bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. des Harns, und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Klauen, Horn etc. dargestellt; das so erhaltene Präparat führte den Namen »Hirschhornsalz«, Sal Cornu Cervi volatile, Ammonium carbonicum pyro-oleosum, und war durch »brenzliches Thieröl« verunreinigt. Es verliert an der Luft Ammoniak und Kohlendioxyd, wodurch es in ein weisses Pulver von *primärem Ammoniumcarbonat* zerfällt.

Durch Umsetzung von Salmiak mit phosphorsaurem Natrium[2]) resultirt das **Phosphorsalz,** phosphorsaures Ammonium-Natrium, *secundäres Ammonium-Natrium-Phosphat*, $PO_4Na(NH_4)H \cdot 4\,H_2O$, Sal mikrokosmicum.[3]) Es findet sich im Guano und im faulenden Harn, daher seine Benennung »Sal Urinae fixum«, gegenüber dem »Sal Urinae volatile« (Ammoncarbonat). Seine grossen, farblosen, monoklinen Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und

concentrirte Lösung des anderhalbfach kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas hindurchleitet. An der Luft verliert es Ammoniak und geht dadurch über in das *saure* oder *primäre Ammoniumcarbonat*, $CO_3(NH_4)H$, das sich bei 58° zersetzt in CO_2, NH_3 und H_2O.

[1]) Siehe Organische Chemie. — Da aber das carbaminsaure Ammonium mit Wasser sich umsetzt in secundäres Ammoncarbonat: $NH_4O \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = NH_4O \cdot CO \cdot ONH_4$, so enthält die wässerige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats *primäres und secundäres Salz!* Im Gange der qualitativen Analyse setzt man daher bei Fällungen mit Ammoncarbonat stets Ammoniak zu, um von vornherein das primäre Salz in secundäres überzuführen: $CO_3(NH_4)H + NH_3 = CO_3(NH_4)_2$, und kocht zugleich die Flüssigkeit, damit eventuell noch vorhandene primäre Carbonate sicher zerstört werden. Es ist dies speciell für die Fällungen von alkalischen Erden von Wichtigkeit, weil deren primäre Carbonate in Wasser löslich sind!

[2]) Structurchemisch:



Phosphorsalz

[3]) Dieser Name bezieht sich auf die Darstellung des Phosphorsalzes aus dem Harne des Menschen (Mikrokosmus im Makrokosmus).

Ammoniak zu einem durchsichtigen Glas von *Natriummetaphosphat*, PO_3Na: »Phosphorsalzperle«; da dieses ähnlich, wie das schmelzende Boraxglas, manche Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst, so wird es zu Löthrohrproben benützt.[1])

Sättigt man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, dann bildet sich **Ammoniumsulfhydrat**, NH_4SH, *Ammoniumhydrosulfid*: $NH_3 + H\text{-}SH = NH_4\text{-}SH$, als farblose Lösung. Fügt man zu derselben das gleiche Volumen Ammoniak hinzu, so entsteht das farblose, einfach-**Schwefelammonium**, $(NH_4)_2S$, *Ammoniumsulfid:* $NH_4\text{-}SH + NH_3 = NH_4\text{-}S\text{-}NH_4$[2]). Beide Lösungen werden an der Luft sehr rasch durch Oxydation gelb in Folge der Bildung von *Ammoniumpolysulfiden*. Das gelbe **Schwefelammonium**, $(NH_4)_2S_5$, Liquor Ammonii sulfurati, welches aber noch Schwefel ausserdem gelöst enthalten kann, findet in der qualitativen Analyse als »Gruppenreagens« Verwendung.[3])

---

[1]) Siehe auch unter Phosphor. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak scheidet sich das *tertiäre Ammoniumphosphat*, $PO_4(NH_4)_3$, krystallin ab. Durch Trocknen verliert dasselbe Ammoniak, wobei sich das *secundäre Salz*, $PO_4(NH_4)_2H$, bildet, welches letztere beim Kochen seiner Lösung in das *primäre Salz*, $PO_4(NH_4)H_2$, übergeht. Geschmolzen, hinterlassen die drei Ammoniumphosphate Metaphosphorsäure, PO_3H; siehe diese.

[2]) Leitet man in eine alkoholische Lösung von Ammoniak Schwefelwasserstoff, so scheidet sich das Ammoniumsulfhydrat, $NH_4\text{-}SH$, krystallin ab. Ferner erhält man das einfach Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, als krystalline Masse durch Vereinigung von 1 Vol. Schwefelwasserstoff und 2 Vol. Ammoniakgas bei -18^0. Beide Körper dissociiren bei 45^0 vollständig. In wässeriger Lösung lassen sich dieselben *unterscheiden* vermittelst Zinksulfat: I. $2\,NH_4\text{-}SH + SO_4Zn = ZnS + SO_4(NH_4)_2 + H_2S$; aus der Lösung des Sulfhydrates entweicht also auf Zusatz von Zinksulfat Schwefelwasserstoff. II. $(NH_4)_2S + SO_4Zn = ZnS + SO_4(NH_4)_2$; in der Lösung des einfach Schwefelammoniums entsteht demnach mit Zinksulfat nur der weisse Niederschlag von Schwefelzink ohne Gasentwickelung. Von den Polysulfiden *unterscheidet* sich das einfach Schwefelammonium dadurch, dass letzteres beim Ansäuern Schwefelwasserstoff entwickelt ohne, erstere mit gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel: I. $(NH_4)_2S + SO_4H_2 = SO_4(NH_4)_2 + H_2S$; II. $(NH_4)_2S_5 + SO_4H_2 = SO_4(NH_4)_2 + H_2S + S_4$.

[3]) Während von den bekannteren Elementen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden die *Sulfide des As*,

Mit Ammoniak oder Ammoncarbonat gibt Weinsäure einen weissen krystallinen Niederschlag von primärem Ammoniumtartrat, $C_4H_4O_6(NH_4)H$; *Analogie mit Kalium*, cf. pag. 76.

In ähnlicher Weise liefert die Lösung von Platinchlorid mit Salmiak einen gelben Niederschlag von **Platinsalmiak**, platinchlorwasserstoffsaurem Ammonium, $PtCl_6(NH_4)_2$, Ammoniumplatinchlorid, der mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorph ist;[1]) cf. pag. 77.

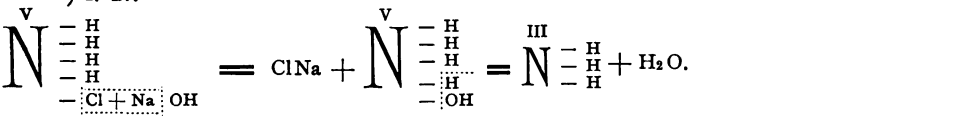
Alkalilaugen, sowie die Hydroxyde der alkalischen Erden machen aus Ammoniumsalzen, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak frei, das an seinem Geruch, an den weissen »Salmiaknebeln«, die es mit Salzsäure erzeugt, oder durch die Bräunung von feuchtem Curcumapapier sich erkennen lässt;[2]) *Nachweis des Ammoniaks.*

Die empfindlichste Probe auf Ammoniak liefert das Nessler'sche Reagens; cf. pag. 165, Anm. 2.

Sb, Sn, Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, fällt Schwefelammon die *Sulfide des Co, Ni, Fe, Mn, Zn und die Hydroxyde von Al, Cr.*

[1]) Dem Aussehen nach lassen sich beide Körper, das Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid, nicht von einander *unterscheiden*, wohl aber durch Glühen: I. $PtCl_6K_2$ (geglüht) $= Pt + 2\,ClK + 4\,Cl$; hier besteht der Glührückstand aus metallischem Platin und Chlorkalium; II. $PtCl_6(NH_4)_2 = Pt + 2\,NH_3 + 2\,HCl + 4\,Cl$; der Glührückstand ist fein vertheiltes metallisches Platin, »Platinschwamm«; cf. pag. 45, Anm. 2.

[2]) z. B.:



An Stelle des gelben Curcumapapiers kann man auch Filtrirpapier, das mit Kupfersulfat oder Mercuronitrat getränkt ist, anwenden: Ersteres wird durch Ammoniak *blau* — $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3$, letzteres *schwarz* — $NH_2Hg_2NO_3$. Quantitativ bestimmt man das Ammoniak entweder als Platinsalmiak resp. Platin, welches beim Glühen des ersteren hinterbleibt, oder man destillirt das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Ammoniak über in $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, welche natürlich im Ueberschuss vorhanden sein muss, und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zurück. Als Indicator benützt man hierbei Lackmus resp. Rosolsäure.

Alle Ammoniumsalze mit flüchtigen Säuren verflüchtigen sich beim Erhitzen vollständig;[1]) die Salze der nichtflüchtigen Säuren verlieren beim Glühen das Ammoniak;[2]) *charakteristisch für* NH_3.

In naher Beziehung zum Ammoniak steht das Hydroxylamin, $NH_3O = NH_2\text{-}OH$, *Oxyammoniak*, farb- und geruchlose, explosive Nadeln vom Schmelzp. 30^0.[3])

Ausser dem Ammoniak bildet der Stickstoff noch folgende Hydrüre: das Diamid, $N_2H_4 = H_2N\text{-}NH_2$, *Hydrazin*[4]) und die Stickstoffwasserstoffsäure,

---

[1]) Dabei sublimiren einige Ammonsalze, wie der Salmiak, andere aber, so die Salze mit Sauerstoffsäuren, verflüchtigen sich unter Zersetzung; vgl. Ammoniumnitrat, -nitrit, -sulfat.

[2]) z. B. $PO_4(NH_4)_3$ (geglüht) $= PO_3H + 3\,NH_3 + H_2O$.

[3]) Hydroxylamin ist ein Ammoniak, in welchem ein H-Atom durch »Hydroxyl, OH« substituirt wurde:

Ammoniak Hydroxylamin

Das salzsaure Salz der Base, $NH_2\text{-}OH \cdot HCl$ — als Ammoniakderivat bildet das Hydroxylamin gleich dem Ammoniak Salze durch directe Addition der Säure — wurde zuerst von Lossen bei der Reduction von Salpetersäure-Aethyläther, $NO_2\text{-}OC_2H_5$ (siehe Organische Chemie), vermittelst Zinn und Salzsäure erhalten: $NO_3H + 6\,H = NH_2\text{-}OH + 2\,H_2O$. Das Hydroxylamin ist demnach das vorletzte Reductionsproduct der Salpetersäure: $NO_3H + 2H = NO_2H + H_2O$; $NO_3H + 4\,H = N\text{-}OH + 2\,H_2O$; $NO_3H + 6\,H = NH_2\text{-}OH + 2\,H_2O$; $NO_3H + 8\,H = NH_3 + 3\,H_2O$. Die Darstellung des freien Hydroxylamins gelang erst 1891 Lobry de Bruyn durch Destillation einer methylalkoholischen Lösung der Base unter vermindertem Druck. Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reducirend; aus Silbersalzen fällt metallisches Silber, aus Sublimatlösung Calomel, aus Kupferoxydsalzen Kupferhydroxydul.

[4]) Denkt man sich aus Ammoniak ein H-Atom herausgenommen, so resultirt der einwerthige Rest »NH_2«, die »Amidogruppe«. Die Verbindung zweier solcher Gruppen ist nun das Hydrazin, $H_2N\text{-}NH_2$. Das salzsaure Salz der Base, $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$, das sich aus den ebenfalls von Curtius aufgefundenen Diazofettsäuren (siehe Organische Chemie) darstellen lässt, wird durch Alkalien zersetzt, indem das freie Hydrazin als eigenthümlich riechendes, dem Ammoniak sehr ähnliches Gas entweicht. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, bläut rothes Lackmuspapier und addirt zwei Aequivalente Säuren unter Bildung von Salzen; es reducirt Silber- und Kupfersalze.

N_3H, *Azoïmid,*[1]) welche beide von Curtius entdeckt worden sind.

Lässt man Chlor auf Ammoniak einwirken, so entweicht Stickstoff unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium; cf. pag. 231. Bleibt aber die wässerige Lösung des letzteren mit Chlor längere Zeit in Berührung, dann bilden sich gelbe ölige Tropfen von **Chlorstickstoff,** NCl_3; $ClNH_4 + 6\,Cl = NCl_3 + 4\,ClH$. Derselbe besitzt einen unangenehmen, die Schleimhäute stark reizenden Geruch; spec. Gew. 1.65. Der Chlorstickstoff ist eine der gefährlichsten Substanzen, da er sich bei der leisesten Berührung, oft sogar von selbst, unter äusserst heftiger Explosion zersetzt. Auch der **Jodstickstoff,** NJ_3, ein schwarzes Pulver, ist in trockenem Zustande sehr explosiv.[2])

Von den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs,[3]) N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, ist die von dem

---

[1]) Das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3Na, entsteht beim Kochen von Benzoylazoïmid (siehe Organische Chemie) mit Natronlauge. Schwefelsäure macht daraus die Stickstoffwasserstoffsäure frei; letztere ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, bei 37° siedende und äusserst explosible Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und gleicht in vielfacher Beziehung den Halogenwasserstoffsäuren. Stickstoffwasserstoffsäure fällt z. B. aus Silbernitrat dem Chlorsilber sehr ähnliches Stickstoffsilber, N_3Ag, welches durch Schlag oder Erhitzen mit grosser Heftigkeit explodirt, und aus Mercuronitrat Stickstoffcalomel, N_3Hg. Letzteres wird, wie das Calomel, durch Ammoniak schwarz; beim Erhitzen oder durch Schlag detonirt es sehr heftig unter glänzend blauer Lichterscheinung. Die Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, besitzt die *Constitution* eines *Azoïmides*: $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!\!NH$.

[2]) Beim Vermischen von Jod und Ammoniak, gelöst in absolutem Alkohol, entsteht der Körper, $NH_3 \cdot NJ_3$, der durch längeres Waschen mit Wasser in Ammoniak und NJ_3 zerlegt wird. Das schwarze Pulver, welches durch Ammoniak aus einer Lösung von Jod in Jodkalium ausfällt, hat meist die Zusammensetzung NHJ_2.

[3]) Cf. pag. 11, Anm. 1. — Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich direct nur, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch der Gase schlagen lässt; in einem trockenen Gemisch der Gase bildet sich hierbei Stickstoffdioxyd, NO_2, in einem feuchten aber Salpetersäure, NO_3H.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5[1]) sich ableitende **Salpetersäure,** NO_3H, am wichtigsten, da sie den Ausgangspunkt für alle anderen Oxyde resp. Säuren des Stickstoffs bildet. In der Natur findet sich dieselbe in Form von Salzen, wie Kali-, Natron-, Kalk-Salpeter (siehe diese). Ihr Ammoniumsalz kommt zuweilen in der Luft vor. Die Säure selbst entsteht in geringer Menge bei andauerndem Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft. Zur Darstellung erhitzt man Chilisalpeter (1 Mol.) mit concentrirter Schwefelsäure (1 Mol.): $NO_3Na + SO_4H_2 = NO_3H + SO_4NaH$[2]); die überdestillirende Säure wird in einer gekühlten Vorlage verdichtet. Die so erhaltene rohe Salpetersäure [Acidum nitricum crudum], mit 60 bis 70 Proc. NO_3H liefert beim Rectificiren über concentrirter Schwefelsäure nahezu wasserfreie Salpetersäure. Die officinelle reine Salpetersäure [Acidum nitricum] mit 25 Proc. NO_3H hat das spec. Gew. 1.153. Die reine wasserfreie Säure ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit von eigenthümlichem schwachem Geruch; spec. Gew. 1.54 (0°); bei —40° erstarrt sie krystallin. Beim Stehen, namentlich am Sonnenlicht, färbt sie sich bald gelb, indem die Säure leicht theilweise zerfällt in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd, NO_2, welches sich mit gelber Farbe in der Säure löst. Die gleiche partielle Zersetzung erleidet die Säure beim Erhitzen; sie beginnt bei 86° zu sieden, es geht gelb gefärbte Säure über, bis der Siedepunkt auf 121° gestiegen ist, bei welchem eine 68 procentige Säure (spec. Gew. 1.41) destillirt;[3]) gegen

[1]) **Salpetersäureanhydrid,** N_2O_5, *Stickstoffpentoxyd,* wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure: $P_2O_5 + 2\,NO_3H = N_2O_5 + 2\,PO_3H$. Es bildet farblose, wenig beständige, rhombische Prismen vom Schmelzp. 30°, die bei 70° unter theilweiser Zersetzung sieden. Mit Wasser liefert es unter starker Wärmeentwickelung Salpetersäure: $N_2O_5 + OH_2 = 2\,NO_3H$.

[2]) Es ist nothwendig, eine dieser Gleichung entsprechende Menge Schwefelsäure zu verwenden, weil sonst die Vollendung der Reaction eine derart erhöhte Temperatur erfordert, dass die frei werdende Salpetersäure sich theilweise zersetzt.

[3]) Bei der Destillation verdünnter Salpetersäure geht anfangs fast reines Wasser über; auch hier steigt die Siedetemperatur

260° ist die Zersetzung, $2\,NO_3H = 2\,NO_2 + O + H_2O$, eine vollständige.

Die Salpetersäure ist eine starke Säure, und, da sie leicht Sauerstoff abgibt, auch ein energisches Oxydationsmittel. Sie löst oder oxydirt alle Metalle bis auf Gold, Platin (Rh, Ru, Ir), oxydirt namentlich die festen Metalloïde zu den entsprechenden Säuren — *Phosphor* zu *Phosphorsäure*, *Schwefel* zu *Schwefelsäure*, *Jod* zu *Jodsäure* — zerstört organische Farbstoffe und entfärbt Indigolösung. Bei diesen Vorgängen bilden sich stets niedere Oxyde des Stickstoffs, wie NO und NO_2; kalte verdünnte Salpetersäure wird von Zink oder Zinn[1]) sogar bis zu Ammoniak reducirt; cf. pag. 151, 218 und noch leichter findet diese Reduction durch Zink (Aluminium) in alkalischer Lösung statt: $NO_3H + 8\,H = NH_3 + 3\,H_2O$.

Die rothe rauchende Salpetersäure [Acidum nitricum fumans], ist concentrirte Salpetersäure, welche viel Stickstoffperoxyd, NO_2, gelöst enthält. Sie resultirt beim Erhitzen von 2 Mol. Chilisalpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure: $2\,NO_3Na + SO_4H_2 = 2\,NO_3H + SO_4Na_2$, weil die zur vollständigen Umsetzung erforderliche Temperatur so hoch ist, dass ein grosser Theil der freiwerdenden NO_3H zerfällt in H_2O, O, NO_2; cf. vorige Seite. Diese Säure hat das spec. Gew. 1.5 bis 1.54, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus und oxydirt noch energischer als die farblose Säure. Mit wenig Wasser versetzt, färbt sich die rothe rauchende Salpetersäure durch Bildung von Stickstofftrioxyd (siehe weiter unten) vorübergehend blau.

Die Salpetersäure heisst auch »Scheidewasser«, da sie nur Silber nicht aber Gold auflöst und deshalb zur Trennung beider benützt wird. Gold löst sich allein in »Königswasser«[2]) (Salpetersalzsäure), Aqua regis; cf. pag. 120, Anm. 1.

---

bis 121°, wobei die 68procentige Säure abdestillirt; es ist dies die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels.

[1]) Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin; cf. pag. 242.

[2]) Die lösende Kraft des Königswassers beruht auf der Ent-

Die Salpetersäure entspricht ihrer Constitution nach der Metaphosphorsäure,[1]) cf. pag. 256, und bildet als einbasische Säure nur eine Reihe von Salzen, *Nitrate*, welche ausnahmslos in Wasser löslich sind. Dieselben lassen sich daran *erkennen*, dass ihre mit concentrirter Schwefelsäure angesäuerte Lösung beim Erwärmen mit einem Stückchen Kupferblech rothbraune Dämpfe ausstösst;[2]) ferner entsteht, wenn man auf die mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Nitratlösung eine Lösung von Eisenvitriol schichtet, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein anfangs amethystfarbener, später dunkelbrauner Ring: *äusserst empfindliche Reaction;*[3]) ausserdem färben Spuren von Salpetersäure oder niederen Oxyden des Stick-

---

wickelung von Chlor: $2\,NO_3H + 6\,HCl = 2\,NO + 6\,Cl + 4\,H_2O$. Dabei vereinigen sich *NO* und *Cl* theilweise zu *Nitrosylchlorid*, NOCl, dem Chloranhydrid der salpetrigen Säure, NO(OH), welches jedoch, bei Gegenwart von Metallen, sich leicht wieder in seine Componenten spaltet. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und salpetrige Säure: $NOCl + H\text{-}OH = NO(OH) + ClH$.

[1]) $\overset{V}{N}{=}O_2{-}OH$ und $\overset{V}{P}{=}O_2{-}OH$

Salpetersäure. Metaphosphorsäure.

[2]) Die Reaction verläuft nach den Gleichungen: I. $8\,NO_3Na + 4\,SO_4H_2 = 8\,NO_3H + 4\,SO_4Na_2$; II. $8\,NO_3H + 3\,Cu = 2\,NO + 3\,(NO_3)_2Cu + 4\,H_2O$; III. $2\,NO + 2\,O$ (der Luft) $= 2\,NO_2$, Stickstoffperoxyd, welches die rothbraunen Dämpfe bildet.

[3]) Sehr scharf ist diese Reaction auch bei Anwendung eines Krystalls von Eisenvitriol, $SO_4Fe \cdot 7\,H_2O$; man bringt einen klaren Krystall des Salzes in die Nitratlösung und lässt dann unter die Flüssigkeit concentrirte Schwefelsäure hinabfliessen: die Ecken und Kanten des Krystalls färben sich sofort violett bis braun. Diesen Vorgängen entsprechen folgende Gleichungen: I. $2\,NO_3H = 2\,NO + O_3 + H_2O$; II. $6\,\overset{II}{SO_4Fe} + O_3 + 3\,SO_4H_2 = 3\,\overset{III}{(SO_4)_3Fe_2} + 3\,OH_2$; III. $2\,NO + 2\,SO_4Fe = 2\,SO_4Fe \cdot NO$, d. h. die Salpetersäure oxydirt den Eisenvitriol zu schwefelsaurem Eisenoxyd, $(SO_4)_2Fe_2$ — Gleichung II —, wodurch sie selbst zu Stickoxyd, NO, reducirt wird — Gleichung I; das Stickoxyd löst sich dann in überschüssigem Eisenvitriol zu dem braunen *SO_4Fe NO* — Gleichung III; der Eisenvitriol spielt hier also eine doppelte Rolle — die eines Reductionsmittels und die eines Indicators.

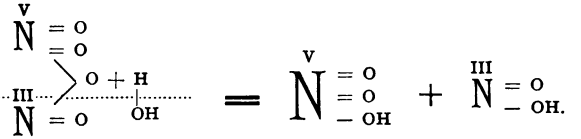
stoffs eine farblose Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure blau.

Beim Glühen werden die Nitrate der Schwermetalle unter Abgabe von **Stickstoffdioxyd,** NO_2, Stickstoffperoxyd, rothbraune Dämpfe, und Hinterlassung von Oxyden zersetzt;[1]) z. B. $Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,NO_2$. In einer gut gekühlten Vorlage verdichten sich diese Dämpfe zu flüssigem **Stickstofftetroxyd,** N_2O_4, — früher Untersalpetersäure genannt — das bei -20^0 zu einer farblosen krystallinen Masse vom Schmelzp. -12^0 erstarrt. Das flüssige Stickstofftetroxyd ist gelb gefärbt, da es schon bei 0^0 in NO_2 zu dissociiren beginnt; bei 26^0 fängt das Stickstofftetroxyd an zu sieden, enthält aber bei dieser Temperatur schon 20 Proc. Stickstoffdioxyd; die Dissociation ist bei 140^0 vollendet. Mit eiskaltem Wasser zerfällt das Stickstofftetroxyd in Salpetersäure und salpetrige Säure: $N_2O_4 + H\text{-}OH = NO_3H + NO_2H$;[2]) mit heissem Wasser liefert es dagegen Salpetersäure und Stickoxyd, NO, indem die salpetrige Säure sich weiter zersetzt: $3\,NO_2H = NO_3H + 2\,NO + OH_2$.[3])

---

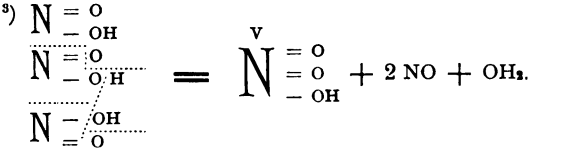
[1]) Es ist dies zugleich eine allgemeine Darstellungsmethode für Metalloxyde; auch können Metalle, wie z. B. das Nickel, durch Auflösen in reiner Salpetersäure und Verglühen des eingedampften Nitrates quantitativ in Oxyde übergeführt werden (Atom-Gewichtsbestimmungen von Metallen).

[2]) Structurchemisch:



Das Stickstofftetroxyd ist daher das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure. Uebrigens verhält sich das Stickstoffdioxyd gegen Wasser genau, wie das Tetroxyd, N_2O_4!

[3])



Das Tetroxyd, N_2O_4, wie das Dioxyd, NO_2, besitzen stark oxydirende Eigenschaften; sie scheiden aus löslichen Jodiden Jod aus und viele Körper verbrennen in ihren Dämpfen.

Bei niedriger Temperatur (—20°) vereinigt sich das Stickoxyd (4 Vol.) mit Sauerstoff (1 Vol.) zu **Stickstofftrioxyd,** N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid, eine tief blaue Flüssigkeit, die gegen 4° siedet; bei höherer Temperatur dissociirt dasselbe in N_2O_4, (resp. NO_2) und NO, die sich beim Abkühlen wieder zu dem blauen N_2O_3 verdichten,[1]) weshalb es auch durch Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd erhalten werden kann: $N_2O_4 + 2\,NO = 2\,N_2O_3$. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(O\text{-}NO)$, Nitrosulfonsäure (siehe »Bleikammerkrystalle«). Seine schön blaue Auflösung in eiskaltem Wasser enthält sehr wahrscheinlich **salpetrige Säure,** NO_2H, welche aber schon bei mittlerer Temperatur oder durch viel Wasser sich zersetzt; vgl. vorige Seite, Anm. 3, Die salpetrigsauren Salze der Alkalien, NO_2R, die *Alkalinitrite,* entstehen beim Glühen der entsprechenden Alkalinitrate, am besten bei Anwesenheit von Blei, das den abgespaltenen Sauerstoff aufnimmt.[2]) Die angesäuerte Nitrit-Lösung macht aus Jodkalium Jod frei: $NO_2H + HJ = NO + OH_2 + J$;[3])

Die gleiche Zersetzung erleidet eine angesäuerte Nitrit-Lösung langsam beim Stehen, rasch beim Kochen! *Sehr charakteristisch für Salpetrigsäure und deren Salze!*

[1]) Daher existirt Stickstofftrioxyd nur in flüssigem Zustande. — Ein Gemenge von N_2O_4 (resp. NO_2) mit NO erhält man auch beim Erhitzen von arseniger Säure, As_2O_3, mit Salpetersäure, NO_3H, neben Arsensäure, AsO_4H_3. Ein derartiges Gemenge findet vielfach Verwendung in der organischen Chemie, z. B. zur Darstellung von Salpetrigsäure-Aethern, indem man das Gasgemisch in die betr. Alkohole einleitet.

[2]) Z. B. $\overset{V}{N}\begin{matrix} = O + Pb \\ = O \\ - OK \end{matrix} = PbO + \overset{III}{N}\begin{matrix} = O \\ - OK. \end{matrix}$

[3]) $N\begin{matrix} = O \\ - OH + H\,J \end{matrix} = NO + OH_2 + J.$

Beim Kochen einer Nitritlösung mit Salmiak entweicht

andererseits entfärbt dieselbe Permanganatlösung;[1]) *Nachweis der Nitrite.*

Nitrite finden sich in der Luft, in manchen Pflanzensäften und in einigen thierischen Flüssigkeiten, wie Nasenschleim, Speichel.

Stickoxyd, NO, bildet sich beim Auflösen von Metallen in Salpetersäure; z. B. $3\,Cu + 8\,NO_3H = 2\,NO + 3(NO_3)_2Cu + 4\,H_2O$; Eisenvitriollösung absorbirt dasselbe unter Bildung von schwarzbraunem $SO_4Fe \cdot NO$, welches beim Erwärmen reines Stickoxyd entweichen lässt. Es ist ein indifferentes farbloses Gas, das an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sich braun färbt, indem es hierbei in NO_2 resp. N_2O_4 übergeht[2]): $NO + O = NO_2$. Seine kritische Temperatur beträgt —93° (kritischer Druck 71 Atm.); cf. pag. 42, Anm. 4. Entzündeter Phosphor oder stark glühende Kohle brennen in dem Gase mit grossem Glanze fort; auch erhitztes Natrium zerlegt es in Stickstoff und Sauerstoff: $2\,NO = N_2 + O_2$ (volumetrische Analyse des Stickoxydes).

Beim Erhitzen von Ammoniumnitrat entsteht **Stickoxydul,** N_2O, Lachgas, Lustgas: $NO_3NH_4 = N_2O + 2\,OH_2$.[3]) Dieses indifferente farb- und geruchlose

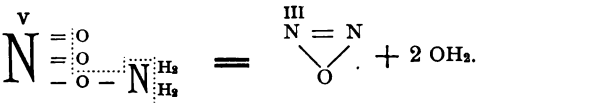
---

Stickstoff, denn: $NO_2K + ClNH_4 = NO_2NH_4 + ClK$, und $NO_2NH_4 = N_2 + 2\,OH_2$; cf. pag. 231, Anm. 1; *Nachweis der Nitrite.* Die neutrale Lösung der Nitrite wird von Eisenvitriol hellbraun gefärbt; *Unterschied von den Nitraten.* Auch Essigsäure macht aus Nitriten salpetrige Säure frei!

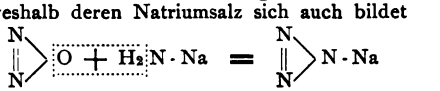
[1]) $5\,NO_2H + 2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 = 5\,NO_3H + SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 3\,H_2O$; auf diese Gleichung gründet sich eine Titration der Nitrite mit Permanganat.

[2]) Kleine Quantitäten Sauerstoff lassen sich daher in Gasgemengen nachweisen durch die Braunfärbung, die beigemischtes Stickoxyd erfährt.

[3]) Structurchemisch:



Die dem Stickoxydul entsprechende Imidverbindung ist die Stickstoffwasserstoffsäure, weshalb deren Natriumsalz sich auch bildet aus N_2O und Natriumamid:



$+ OH_2$; W. Wislicenus.

Gas hat einen süsslichen Geschmack und wird häufig, namentlich bei Zahnoperationen, als Anästhetikum benützt, wobei es einen rauschartigen Zustand hervorrufen soll. Es unterhält die Verbrennung vieler Körper leichter, als Stickoxyd; Kohle und Phosphor verbrennen in ihm, wie in Sauerstoff. Von letzterem kann man es aber dadurch *unterscheiden*, dass es, mit Stickoxyd vermischt, keine braunen Dämpfe liefert. Natrium zerlegt es in Stickstoff und Sauerstoff: $N_2O + Na_2 = N_2 + Na_2O$ (volumetrische Analyse). Stickoxydul bildet sich auch, wenn man der untersalpetrigen Säure, N-OH, *Nitrosylsäure*[1]), Wasser entzieht: $2\,N\text{-}OH = N_2O + OH_2$.

Phosphor.

$P = 31.0$.

Im Mineralreiche findet sich der Phosphor hauptsächlich als tertiäres Calciumphosphat, $(PO_4)_2Ca_3$, in der Form von Phosphorit oder Apatit, cf. pag. 135, im Pflanzenreiche kommt er vor in den Eiweissstoffen, namentlich der Samen, im Thierreiche aber bildet das tertiäre Calciumphosphat zwei Dritttheile des Knochengerüstes der Wirbelthiere; ferner treten Phosphorverbindungen auf in der Milch, im Eidotter, Gehirn, in der Nervensubstanz, im Blute und Harne. Fossile, phosphorhaltige Excremente sind der Guano und die Coprolithen.

Brand und Kunkel erhielten 1669 den Phosphor durch Glühen von eingedampftem Harn, Scheele lehrte 1775 dessen Darstellung aus Knochen.[2]) Der hierbei resultirende *gelbe* oder *krystalline Phosphor* [Phosphorus], ist ein wachsähnlicher, durchscheinender Körper (spec.

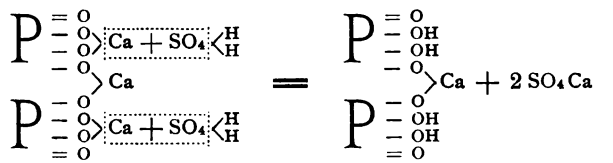
---

[1]) Die Alkalisalze der untersalpetrigen Säure erhält man aus den Nitraten vermittelst Natriumamalgam. Aus ihrer neutralen Lösung fällt Silbernitrat das Silberhyponitrit, N-OAg, ein hellgelbes amorphes Pulver, welches, mit Salzsäure behandelt, die freie Nitrosylsäure liefert.

[2]) Zu diesem Zweck werden die Knochen gebrannt, um alle organischen Substanzen zu zerstören, hierauf erwärmt man die Knochenasche, die zum grössten Theil aus tertiärem Calciumphosphat besteht, mit $^2/_3$ ihres Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure:

Gew. 1.8). Im Dunkeln leuchtet[1]) er, daher sein Name — φωσφόρος, d. i. »Lichtträger«. An der Luft entzündet er sich schon bei 40°, sowie durch Reiben. Er schmilzt bei 44.4° und siedet bei 278.3°.[2]) In Wasser ist Phosphor unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem er in Rhombendodekaëdern krystallisirt. Phosphor ist ein starkes Gift; er bewirkt Verfettung der Organe. Das Oleum phosphoratum besteht aus einer Lösung von Phosphor in Mandelöl. Zum *Nachweis des Phosphors* benützt man seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf; im Dunkeln wird an der Stelle, wo der Wasserdampf sich verdichtet, ein Aufleuchten bemerkbar; Mitscherlich.

Wird der gelbe Phosphor bei Luftabschluss auf 300° erhitzt, so entsteht der *rothe* oder *amorphe Phosphor,*



Tertiäres Calciumphosphat — Primäres Calciumphosphat.

Wird dieses Gemenge von primärem Calciumphosphat mit Gyps für sich zur Trockene gebracht, so erhält man das »Superphosphat«; cf. pag. 136, Anm. 1. — Bei der Phosphordarstellung trennt man das in Wasser lösliche primäre Calciumphosphat von dem in Wasser schwer löslichen Gyps, dampft die Lösung unter Zusatz von Holzkohlepulver ein, glüht den Rückstand schwach, wodurch ein inniges Gemenge von Kohle mit Calciummetaphosphat entsteht: $(PO_4H_3)_2Ca = (PO_3)_2Ca + 2\,H_2O$; cf. pag. 255, Anm. 1. Man erhitzt nun in thönernen Retorten auf Weissgluth; $^2/_3$ des vorhandenen Phosphors destillirt als solcher über, $^1/_3$ hinterbleibt als tertiäres Phosphat: $3\,(PO_3)_2Ca + 10\,C = 4\,P + (PO_4)_2Ca_3 + 10\,CO$. Setzt man dem Gemisch vor dem Glühen Quarzsand zu, so kann fast aller Phosphor gewonnen werden, denn: $(PO_4)_2Ca_3 + 3\,SiO_2 = P_2O_5 + 3\,SiO_3Ca$; $P_2O_5 + 5\,C = P_2 + 5\,CO$. Die übergehenden Phosphordämpfe werden in Wasser verdichtet, der Phosphor zur Reinigung nochmals destillirt, dann unter Wasser geschmolzen und in Stangenform gegossen.

[1]) Es scheint, dass das Leuchten auf der Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, P_2H_4, beruht.

[2]) Das Molekular-Gewicht des farblosen Dampfes ist 124, daher besteht das Mol. des gasförmigen Phosphors aus 4 Atomen; cf. pag. 2, Anm. 2.

ein braunes Pulver (spec. Gew. 2.14). Derselbe ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und sehr beständig, leuchtet im Dunkeln nicht, besitzt keine giftigen Eigenschaften, verdampft oberhalb 260°, indem sich wieder der gewöhnliche gelbe Phosphor bildet.

Eine dritte Modification, der *metallische Phosphor,* wird erhalten beim Erhitzen des gelben oder rothen Phosphors in einer luftleeren zugeschmolzenen Glasröhre auf 530°[1]); er bildet schwarze, metallglänzende, wenig reactionsfähige Krystalle (spec. Gew. 2.34).

In heisser Kalilauge löst sich der gelbe Phosphor unter Bildung von unterphosphorigsaurem Kalium[2]), H_2PO_2K, und Entwickelung von **Phosphorwasserstoff,** PH_3, der sich an der Luft von selbst entzündet, da er flüssigen Phosphorwasserstoff[3]), P_2H_4, beigemengt enthält. Nur letzterer ist selbstentzündlich und kann beim Durchleiten durch eine stark gekühlte Röhre verdichtet werden. Indem das Gas noch schwach basischen Charakter[4])

---

[1]) Oder man erhitzt Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre auf Rothgluth; in dem schmelzenden Blei löst sich der Phosphor auf, um beim Erkalten in schwarzen Krystallen sich abzuscheiden.

[2]) Die **unterphosphorige Säure,** PO_2H_3, ist eine einbasische Säure, gemäss der Structur, $H_2\overset{V}{P}O(OH)$. Löst man gelben Phosphor in Barytwasser, so entsteht unterphosphorigsaurer Baryt, $(H_2PO_2)_2Ba$, welcher beim Zersetzen mit Schwefelsäure die freie unterphosphorige Säure liefert. Letztere zerfällt beim Erwärmen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure: $2\,PO_2H_3 = PH_3 + PO_4H_3$. Die unterphosphorige Säure ist ein energisches Reductionsmittel; sie reducirt z. B. Schwefelsäure zu SO_2 resp. S; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff, CuH. Ebenso wirken ihre Salze, die Hypophosphite, die an der Luft zu Phosphaten sich oxydiren.

[3]) Der gasförmige Phosphorwasserstoff, PH_3, ist also nicht selbstentzündlich, wohl aber der flüssige, P_2H_4. Letzterer bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 57°. In Berührung mit Kohle, Schwefel etc. oder durch Insolation zerfällt er in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2, ein gelbes Pulver: $5\,P_2H_4 = 6\,PH_3 + P_4H_2$.

[4]) Bemerkenswerther Weise nimmt in der Reihe der Hydrüre, $\overset{III}{N}H_3$, $\overset{III}{P}H_3$, $\overset{III}{As}H_3$, $\overset{III}{Sb}H_3$, der basische Charakter rasch ab, so dass das SbH_3 als schwache Säure fungirt, während umgekehrt in der Reihe der entsprechenden Trioxyde, $\overset{III}{N_2}O_3$, $\overset{III}{P_2}O_3$, $\overset{III}{As_2}O_3$, $\overset{III}{Sb_2}O_3$, mit steigendem Atomgewicht der saure Charakter allmählich sich

besitzt, gibt es beim Einleiten in Jodwasserstoff — wie das Ammoniak; cf. pag. 237 — durch Addition *Jodphosphonium,* $\overset{III}{P}H_4J$; $PH_3 + HJ = PH_4J$; dieses liefert, mit Kalilauge erwärmt, reinen Phosphorwasserstoff: $PH_4J + KOH = PH_3 + JK + H_2O$. Entzündet, brennt der Phosphorwasserstoff, welcher ein farbloses, sehr giftiges, widerlich riechendes Gas vorstellt, mit leuchtender Flamme unter Bildung weisser Nebel des Pentoxydes, P_2O_5.

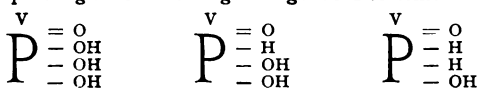
An feuchter Luft zerfliesst der gelbe Phosphor zu einem Gemenge von **phosphoriger Säure,** $PO_3H_3 = HPO(OH)_2$, Phosphorsäure, PO_4H_3, und Unterphosphorsäure[1]), $P_2O_6H_4$; nebenbei entstehen noch Ammoniumnitrit, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Glatt erhält man die phosphorige Säure durch Umsetzung von *Phosphortrichlorid,*[2]) PCl_3, mit Wasser: $PCl_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,ClH$.[3]) Sie bildet eine farblose Krystall-

abschwächt: N_2O_3 ist lediglich Säure, Sb_2O_3 mehr Base, als Säure. Letztere Erscheinung hängt zusammen mit der Zunahme des metallischen Habitus bei steigendem Atomgewicht: das Trioxyd des fast vollkommen metallischen Wismuths, Bi_2O_3, ist nur noch Base; cf. pag. 31. Ausserdem vermag das Wismuth, eben wegen seiner ausgesprochenen Metallnatur, sich nicht mit Wasserstoff zu einem Hydrür, RH_3, zu vereinigen; cf. pag. 229.

[1]) Die Unterphosphorsäure wurde 1877 von Salzer aus dem Oxydationsgemisch vermittelst des schwer löslichen Natriumsalzes, $P_2O_6Na_2H_2 \cdot 6\,H_2O$, isolirt. Ihr Anhydrid ist das Phosphortetroxyd, P_2O_4, welches durch Erhitzen von **Phosphortrioxyd**, P_2O_3 resp. P_4O_6, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 500° erhalten wird. Das Phosphortrioxyd selbst entsteht beim Ueberleiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor als weisse Masse oder farblose Nadeln vom Schmelp. 22.5°.

[2]) Phosphortrichlorid, PCl_3, eine farblose, stark rauchende Flüssigket vom Siedep. 76°, wird dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Chlor über schwach erhitzten Phosphor.

[3]) Daraus würde für die phosphorige Säure die symmetrische Formel, $P(OH)_3$, folgen. In ihren Salzen besitzt dieselbe jedoch die Constitution, $HPO(OH)_2$, und ist also eine zweibasische Säure. Den Zusammenhang zwischen Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure zeigen folgende Formeln:



Phosphorsäure. Phosphorige Säure. Unterphosphorige Säure

masse vom Schmelzp. 70°, die bei weiterem Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt: $4\,PO_3H_3 = PH_3 + 3\,PO_4H_3$. Sie oxydirt sich an der Luft und ist ein starkes Reductionsmittel; cf. pag. 167, Anm. 1. Ihre Salze, die *Phosphite*, zeigen ebenfalls reducirende Wirkung, oxydiren sich aber nicht an der Luft.

Beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom von Sauerstoff oder trockener Luft resultirt das **Phosphorsäureanhydrid,** P_2O_5, *Phosphorpentoxyd,*[1]) eine weisse, flockige Masse, die mit Wasser zusammengebracht zischt, da sie energisch Wasser aufnimmt und in Folge dessen als »Trockenmittel«, wie als »wasserentziehendes Mittel« Anwendung findet. Mit wenig kaltem Wasser liefert dasselbe PO_3H, Metaphosphorsäure: $P_2O_5 + H_2O = 2\,PO_3H$, mit heissem Wasser die Orthophosphorsäure, PO_4H_3, denn $P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,PO_4H_3$; ausserdem kennt man noch das Hydrat, $P_2O_5 \cdot 2\,H_2O = P_2O_7H_4$, Pyrophosphorsäure.

Die gewöhnliche **Phosphorsäure,** PO_4H_3, *Orthophosphorsäure,*[2]) bildet sich ferner beim Zersetzen von *Phosphorpentachlorid,* PCl_5,[3]) mit Wasser: $PCl_5 + 4\,H_2O = PO_4H_3 + 5\,ClH$, und wird gewonnen durch Zersetzung von Knochenasche mit concentrirter Schwefelsäure: $(PO_4)_2Ca_3 + 3\,SO_4H_2 = 2\,PO_4H_3 + 3\,SO_4Ca$, oder durch

---

[1]) Dem Pentoxyd entspricht das P_2S_5, *Phosphorpentasulfid,* eine gelbliche krystalline Substanz; mit Wasser zerfällt es in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

[2]) Die Orthophosphorsäure ist keine »Orthosäure« im allgemeinen Sinne, cf. pag. 206, Anm. 1, denn die »Orthoform der Phosphorsäure« wäre der »fünffach hydroxylirte Phosphor« $P(OH)_5$, aus welchem erst durch Wasserabspaltung die Orthophosphorsäure entsteht: $\overset{V}{P}(OH)_5 - H_2O = \overset{V}{P}O(OH)_3$.

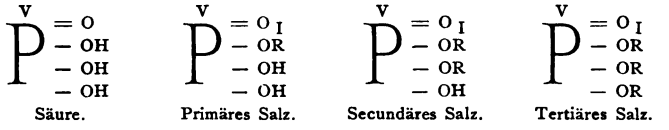
[3]) Phosphorpentachlorid, PCl_5, wird dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf das Trichlorid, PCl_3. Es bildet eine gelblich weisse, krystalline Masse, die an feuchter Luft stark raucht und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimirt; in Dampfform ist es dissociirt in $PCl_3 + Cl_2$; cf. pag. 16 Anm. 1. Mit wenig Wasser geht es über in *Phosphoroxychlorid,* $POCl_3$ — : $PCl_5 + OH_2 = POCl_3 + 2\,ClH$. Letzteres bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (spec. Gew. 1.7).

Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure: $6\,P + 10\,NO_3H = 3\,P_2O_5 + 10\,NO + 5\,H_2O$; $3\,P_2O_5 + 9\,H_2O = 6\,PO_4H_3$. Beim Eindampfen scheidet sich die Phosphorsäure in farblosen, harten prismatischen Krystallen (Schmelzp. 41.7°) ab, die an der Luft leicht zu einem dicken Syrup zerfliessen. Die officinelle Phosphorsäure [Acidum phosphoricum], enthält 25 Proc. PO_4H_3; spec. Gew. 1.154.

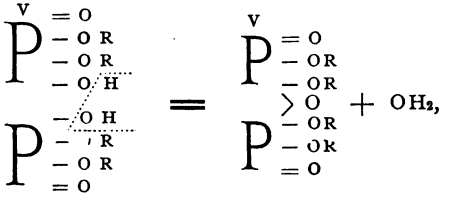
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, *Phosphate:* I. *primäre,* zweifach saure, PO_4H_2R, II. *secundäre,* einfach saure, PO_4HR_2, III. *tertiäre,* normale, PO_4R_3;[1]) cf. pag. 73, Anm. 1. Die Säure und ihre Salze geben mit Magnesiamixtur, cf. pag. 148, einen weissen krystallinen Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat,* $PO_4MgNH_4 \cdot 6\,H_2O$, und mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon,

---

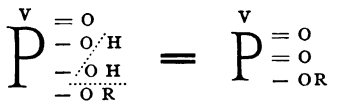
[1]) Man hat also:



Diese Salze unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Während die tertiären Phosphate hierbei unverändert bleiben, gehen die secundären Phosphate beim Glühen über in **Pyrophosphate,** $P_2O_7R_4$:



die primären Phosphate aber in **Metaphosphate,** PO_3R:



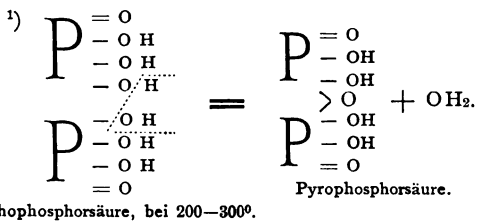
$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$, einen gelben pulverigen Niederschlag von *Ammoniumphosphomolybdat*, $PO_4(NH_4)_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$, der in Ammoniak leicht löslich ist; *Nachweis und Bestimmung der Phosphorsäure.*

Die gewöhnliche Phosphorsäure, PO_4H_3, coagulirt Eiweiss nicht, gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat eine gelbe, PO_4Ag_3, und mit Eisenchlorid eine gelblich weisse Fällung, PO_4Fe: I. $PO_4Na_3 + 3\,NO_3Ag = PO_4Ag_3 + 3\,NO_3Na$; II. $PO_4Na_3 + Cl_3Fe = PO_4Fe + 3\,ClNa$.

Durch Erhitzen auf 200 bis 300° verwandelt sich die Orthophosphorsäure, PO_4H_3, in **Pyrophosphorsäure,** $P_2O_7H_4$,[1]) eine weisse krystalline Masse. Mit Magnesiamixtur und Molybdänlösung gibt die Säure und ihre Salze keine Fällung. Wird ihre wässerige Lösung oder die schwach angesäuerte Lösung ihrer Salze gekocht, so geht sie wieder in die Orthophosphorsäure über: $P_2O_7H_4 + OH_2 = 2\,PO_4H_3$.

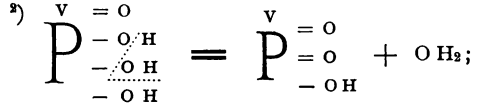
Erhitzt man die Ortho- resp. Pyrophosphorsäure weiter auf 400° dann entsteht **Metaphosphorsäure,**[2])

---

[1]) 

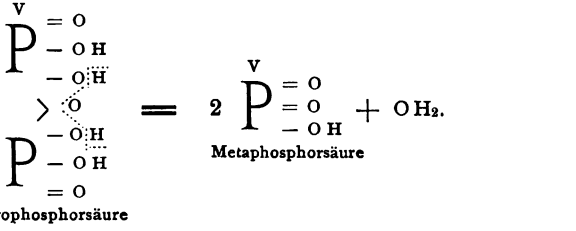
Orthophosphorsäure, bei 200—300°. Pyrophosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$, und ihre Salze, $P_2O_7R_4$, welche durch Glühen der secundären Phosphate erhalten werden; cf. vorige Seite, Anm. 1, geben mit Silbernitrat eine weisse Fällung von $P_2O_7Ag_4$, mit Eisenchlorid ebenfalls einen weissen Niederschlag von $(P_2O_7)_3Fe_4$, der in pyrophosphorsaurem Natrium löslich ist: »Pyrophosphorsaures Eisenwasser«; aus dem gleichen Grunde dient das Natriumpyrophosphat zum Entfernen von Tintenflecken.

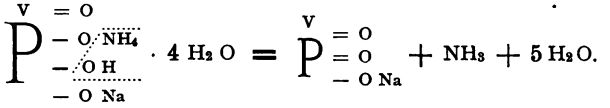
[2]) 

Orthophosphorsäure Metaphosphorsäure

PO_3H, als farblose Schmelze, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse — Acidum phosphoricum glaciale — erstarrt; bei sehr hoher Temperatur ist die Säure unzersetzt flüchtig; an der Luft zerfliesst die Säure. Die Metaphosphorsäure oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung ihrer Salze *coagulirt Eiweiss; Unterschied von der Ortho- und Pyrosäure.* Wie die letztere gibt sie aber weder mit Magnesiamixtur, noch mit Molybdänlösung Niederschläge und verwandelt sich beim Kochen wieder in die Orthosäure. Ihr Natriumsalz, PO_3Na, wird erhalten durch Erhitzen von Phosphorsalz, $PO_4NaHNH_4 \cdot 4H_2O$; dieses schmilzt hierbei zu einem farblosen Glase — »Phosphorsalzperle«;[1]) cf. pag. 240.

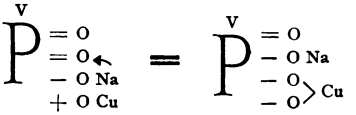


Pyrophosphorsäure — Metaphosphorsäure

[1]) 

Phosphorsalz (geglüht) — Natriummetaphosphat

Die Phosphorsalzperle besteht demnach aus Natriummetaphosphat; nach v. Baeyer geht beim Lösen eines Metalloxydes in der Phosphorsalzperle die Metaphosphorsäure über in Orthophosphorsäure, z. B.:



Die Metaphosphorsäure fällt, analog der Pyrosäure, in neutraler Lösung Silbernitrat weiss: PO_3Ag, Silbermetaphosphat.

Arsen.

As = 74.8.

In der Natur findet sich Arsen theils gediegen: »Kobalt«, »Scherbenkobalt« oder »Fliegenstein«, theils in Verbindungen: Realgar, As_2S_2, Auripigment, As_2S_3, Arsenblüthe, As_2O_3; gebunden an Metalle,[1]) wie im Arsenkies, FeAsS, Glanzkobalt, CoAsS, etc. ist es ein Bestandtheil vieler Erze und Mineralien; auch kommt es in Mineralwässern — Baden-Baden, Wiesbaden, Karlsbad, Rippoldsau u. a. O. — vor. Manche Metalllegirungen, wie »Bleischrot«, enthalten Arsen.

Zur Darstellung erhitzt man Arsenkies, der sich dabei in absublimirendes Arsen und nicht flüchtiges Schwefeleisen spaltet, oder man gewinnt Arsen, wie die Metalle, durch Reduction von Arsentrioxyd, As_2O_3, mit Kohle: $As_2O_3 + 3\,C = As_2 + 3\,CO$.

Das Arsen tritt in *zwei Modificationen* auf: *amorphes Arsen*, eine schwarze glasglänzende Masse (spec. Gew. 4.71), und *krystallines Arsen*, ein stahlgraues stark glänzendes Metall (spec. Gew. 5.73). Arsen krystallisirt in spitzen Rhomboëdern; bei 360° geht das *amorphe Arsen* unter Wärmeentwickelung über in *krystallines*. Bei der Sublimation im Wasserstoffstrom scheidet sich an der erhitzten Stelle zunächst *krystallines* dann *amorphes Arsen* ab; letzteres bildet sich immer beim Abkühlen von Arsendampf auf 210 bis 220° oder durch Zersetzung von Arsenwasserstoff in der Glühhitze. Unter Luftabschluss erhitzt, sublimirt Arsen gegen 450°, ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist citronengelb.[2]) An der Luft verbrennt Arsen mit bläulich weisser Flamme, weissem Rauch (As_2O_3) und knoblauchartigem für Arsen *sehr charakteristischem Geruch*. In trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig, in feuchter überzieht

[1]) Auffallender Weise gleicht das Arsen in seinen Metallverbindungen dem Schwefel. So haben Schwefel- und Arsenmetalle öfters eine analoge Zusammensetzung, sind vielfach isomorph und *S* resp. *As* können sich in jenen gegenseitig vertreten: z. B. FeS_2, $FeAs_2$ und FeAsS.

[2]) Wird aber Arsen unter erhöhtem Druck z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so kann man es vor der Vergasung auch zum Schmelzen bringen. Der Arsendampf hat das Molekular-Gewicht 299.2, weshalb in Dampfform 1 Mol. As = 4 At; cf. pag. 2, Anm. 2.

es sich mit einer grauschwarzen Schicht. Mit den meisten Elementen verbindet sich Arsen direct, bisweilen unter Feuererscheinung. Salzsäure verändert es nicht, heisse concentrirte Schwefelsäure löst es zu Arsentrioxyd, As_2O_3, cf. pag. 102, Anm. 2, Salpetersäure oxydirt es, je nach Concentration resp. Dauer der Einwirkung, zu Arsentrioxyd, As_2O_3, oder Arsensäure, AsO_4H_3, welche letztere auch beim Erhitzen von Arsen mit Königswasser[1]) gebildet wird. Arsen und seine Verbindungen sind giftig; in geringer Dosis gibt man es innerlich, um eine erhöhte Fettbildung im Organismus hervorzurufen.

Bringt man eine Lösung von Arsenverbindungen in verdünnten Säuren zusammen mit Zink, so entsteht neben Wasserstoff auch **Arsenwasserstoff,** AsH_3, ein farbloses, stark knoblauchartig riechendes, äusserst giftiges Gas[2]); z. B. $As_2O_3 + 12\,H = 2\,AsH_3 + 3\,OH_2$.[3]) Bei -40^0 verdichtet sich dasselbe zu einer Flüssigkeit. Entzündet, verbrennt der Arsenwasserstoff mit bläulich weisser Flamme und weissem Rauch von Arsentrioxyd: $2\,AsH_3 + 6\,O = As_2O_3 + 3\,H_2O$. Beim Einführen einer kalten Porzellanschale in die Flamme scheidet sich auf derselben ein schwarzer Anflug — ein »Arsenfleck« — ab. Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, welche man an einer Stelle stark erhitzt, dann bildet sich neben der erhitzten Stelle ein schwarzbrauner, metallglänzender Beschlag, ein »Arsenspiegel«, der sich durch gelindes Erwärmen unschwer weiter treiben lässt: Marsh'sche Probe. Die Arsenspiegel lösen sich leicht in einer Lösung von Natriumhypochlorit: As_2 +

[1]) Mit Königswasser, ebenso mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, bildet sich Arsensäure, da ein Arsenpentachlorid, $AsCl_5$, nicht existenzfähig ist! Man kann annehmen, dass dasselbe im Moment seiner Bildung mit Wasser sich umlagert zu Arsensäure und Salzsäure: $AsCl_5 + 4\,H_2O = AsO_4H_3 + 5\,ClH$.

[2]) Reinen Arsenwasserstoff erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf Arsenzink: $As_2Zn_3 + 6\,ClH = 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2$.

[3]) Eine quantitative Verflüchtigung von Arsen als Arsenwasserstoff lässt sich herbeiführen, wenn man, bevor alles Zink in der Salzsäure gelöst ist, etwas arsenfreies Zinnchlorür und nachher einen Tropfen verdünnten Platinchlorids zufügt; F. W. S.

$3\,ClONa = As_2O_3 + 3\,ClNa$; verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Arsentrioxyd: $As_2 + 2NO_3H = As_2O_3 + 2NO + H_2O$; letzteres wird beim Versetzen mit Silbernitrat und Behauchen mit Ammoniak gelb durch Bildung von arsenigsaurem Silber, $As(OAg)_3$; *Unterschied vom Antimonwasserstoff.*[1])

Von den Oxyden des Arsens ist namentlich wichtig das **Arsenigsäureanhydrid,** As_2O_3, *Arsentrioxyd,* [Acidum arsenicosum], welches beim Rösten arsenhaltiger Erze, wie Arsenkies, FeAsS, Arseneisen, $FeAs_2$, als weisses, krystallines Pulver — »weisser Arsenik«, »Giftmehl« — gewonnen wird. Durch Umsublimiren in eisernen Cylindern resultirt es in Gestalt einer anfangs durchsichtigen, glasigen (amorphen), beim Aufbewahren aber porzellanartig (krystallin) werdenden Masse — »Arsenikglas«. Es sublimirt leicht, ohne vorher zu schmelzen.[2])

---

[1]) Die auf gleiche Weise aus Antimonwasserstoff, SbH_3, cf. pag. 265, erhaltenen »Antimonspiegel« sind glanzlos schwarz; verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Antimontrioxyd, Sb_2O_3, welches beim Behandeln mit Silbernitrat und Ammoniak schwarzes feinvertheiltes Silber ausscheidet; Natriumhypochlorit wirkt auf dieselben nicht ein. Trockener Schwefelwasserstoff führt die Arsenspiegel in gelbes, leicht flüchtiges Arsentrisulfid, As_2S_3, die Antimonspiegel jedoch in rothes resp. schwarzes Antimontrisulfid, Sb_2S_3, über; beim darauffolgenden Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff verschwindet das Schwefelantimon, da es sich mit dem Gase umsetzt: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$, das Schwefelarsen dagegen bleibt unverändert. Sehr charakteristisch unterscheiden sich die beiden Wasserstoffverbindungen auch durch ihr Verhalten gegen Silberlösung: Aus concentrirtem Silbernitrat (1 : 1) fällt Arsenwasserstoff *gelbes Arsensilber-Silbernitrat,* $AsAg_3 \cdot 3\,NO_3Ag$, das sich mit Wasser umsetzt zu metallischem Silber und arseniger Säure: $2\,[AsAg_3 \cdot 3\,NO_3Ag] + 3\,H_2O = 12\,Ag + 6\,NO_3H + As_2O_3$; Gutzeit'sche Reaction. In verdünnter Silberlösung entsteht deshalb mit Arsenwasserstoff, neben As_2O_3, ein Niederschlag von Silber, während Antimonwasserstoff auch aus verdünnten Silberlösungen schwarzes *Antimonsilber,* $SbAg_3$, ausfällt; der Antimonwasserstoff ist daher eine schwache Säure, cf. pag. 252, Anm. 4. — **Fester Arsenwasserstoff,** As_4H_2, ein rothbraunes Pulver, bildet sich bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Arsenverbindungen in Gegenwart von Salpetersäure; zur Anstellung der Marsh'schen Probe darf demnach keine salpetersaure Lösung verwendet werden.

[2]) Seine Dampfdichte entspricht der Formel, As_4O_6.

In Wasser löst es sich nur schwierig[1]), und zwar das amorphe etwas besser, als das krystalline; die entstehende schwach saure Lösung enthält wahrscheinlich arsenige Säure, $As(OH)_3$, welche in freiem Zustande unbekannt ist, da beim Verdunsten der wässerigen Lösung Arsentrioxyd hinterbleibt. Ziemlich leicht ist Arsentrioxyd löslich in heisser Salzsäure; beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt es in glänzenden Octaëdern. Krystalle der gleichen Form bilden sich durch rasches Abkühlen seiner Dämpfe, während durch langsames Abkühlen rhombische Prismen entstehen. Aus seiner salzsauren Lösung verflüchtigt sich beim Kochen *Arsentrichlorid*[2]) $AsCl_3$, welche Thatsache E. Fischer für eine quantitative Bestimmung des Arsens[3]) verwerthete. Wird die stark salzsaure Lösung von Arsentrioxyd oder anderer Arsenverbindungen mit

---

[1]) Durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser *unterscheidet* sich das Arsentrioxyd, As_2O_3, von der Arsensäure, AsO_4H_3, die in Wasser leicht löslich ist. Ferner fällt Arsentrioxyd in neutraler Lösung gelbes arsenigsaures Silber, $As(OAg)_3$, Arsensäure dagegen rothbraunes arsensaures Silber, AsO_4Ag_3. Arsentrioxyd entfärbt in schwach alkalischer Lösung (CO_3NaH!) Jod, Arsensäure aber setzt aus einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Jod in Freiheit. Durch Schwefelwasserstoff wird die salzsaure Lösung von Arsentrioxyd schon in der Kälte sofort gelb gefällt, bei Arsensäure tritt nur in der Siedehitze sofortige Fällung ein. In alkalischer Lösung reducirt Arsentrioxyd Kupferoxydsalze zu rothem Kupferoxydul, Cu_2O, cf. pag. 104, und trockenes Arsentrioxyd liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat — bei Schwermetallarseniten ist noch ein Zusatz von calcinirter Soda nothwendig, F. W. S. — *Kakodyloxyd*, $(CH_3)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2$, von *charakteristischem Geruch*. Andererseits gibt die Arsensäure, analog der Phosphorsäure, mit Magnesiamixtur einen weissen krystallinen Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat, $AsO_4MgNH_4 \cdot 6\,H_2O$, und mit der salpetersauren Molybdänlösung eine gelbe Fällung von Ammoniumarsenmolybdat, $AsO_4(NH_4)_3 \cdot 12\,MoO_3$.

[2]) Arsentrichlorid, $AsCl_3$, eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, entsteht auch durch directe Vereinigung von Arsen mit Chlor.

[3]) Enthält die Substanz Arsensäure, so reducirt man dieselbe nach E. Fischer vor der Destillation vermittelst Eisenchlorür:
$AsO_4H_3 + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl = AsO_3H_3 + 2\,FeCl_3 + H_2O$;
$AsO_3H_3 + 3\,HCl$ (gekocht) $= AsCl_3 + 3\,H_2O$.

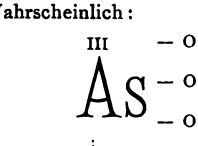
Zinnchlorür, $SnCl_2$, erwärmt, so scheidet sich braunschwarzes metallisches Arsen ab: Bettendorf'sche Reaction; (Arzneibuch). In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich Arsentrioxyd verhältnissmässig leicht unter Bildung von *Alkalimetaarseniten*, AsO_2R.[1]) Die *Arsenite* der übrigen Metalle, welche in Wasser schwer resp. unlöslich sind, leiten sich dagegen von der *orthoarsenigen Säure*, $As(OH)_3$, ab; z. B. $As(OAg)_3$, *Silberarsenit*, AsO_3CuH, *Cupriarsenit*, Scheele'sches Grün.[2]) Arsentrioxyd ist ein starkes Gift; als Gegenmittel dient frisch gefälltes Eisenhydroxyd — aus Liquor ferri sulfur. oxydat. und Magnes. ust. — da dasselbe mit Arsentrioxyd eine unlösliche Verbindung von basischem Ferriarsenit, $Fe_4(OH)_5O_5As$[3]), eingeht. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, führen das Arsentrioxyd über in **Arsensäure**, AsO_4H_3; die gleiche Umwandlung bewirkt Jod in schwach alkalischer Lösung: *Titration der arsenigen Säure.*[4]) Die Arsen-

---

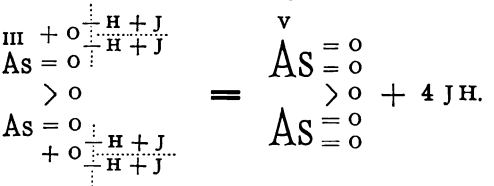
[1]) So ist die Fowler'sche Lösung [Liquor Kalii arsenicosi], eine Auflösung von Kaliummetaarsenit, AsO_2K.

[2]) Das Scheele'sche Grün scheidet sich ab aus Kupfervitriollösung beim Versetzen mit Fowler'scher Lösung: $AsO_2K + SO_4Cu + H_2O = AsO_3CuH + SO_4KH$. Alkalilaugen lösen dasselbe zu einer blauen Flüssigkeit, z. B. AsO_3CuK, die beim Erwärmen rothes Cu_2O ausfallen lässt. Das »Schweinfurter Grün« ist ein Doppelsalz, $AsO_3CuH \cdot (C_2H_3O_2)_2Cu$; auch dieses löst sich in Alkalien mit blauer Farbe!

[3]) Wahrscheinlich:



[4])



Das der Flüssigkeit zugesetzte Natriumbicarbonat, welches derselben schwach alkalische Reaction verleiht, hat den Zweck, die

säure, welche ganz analog der Orthophosphorsäure constituirt ist[1]), krystallisirt als $2\,AsO_4H_3 \cdot H_2O$ rhombisch und liefert auf 140 bis 180° erhitzt, **Pyroarsensäure,** $As_2O_7H_4$, die bei 200° in **Metaarsensäure**, AsO_3H, übergeht. Bei Rothgluth verliert auch die letztere Säure ihr Wasser und hinterlässt **Arsenpentoxyd,** As_2O_5, eine weisse poröse Masse: $2\,AsO_3H = As_2O_5 + H_2O$. Ueber dem Bunsen-Brenner oder dem Gebläse schmilzt Arsenpentoxyd zu einer zähen, goldgelben Flüssigkeit, die zu einer glasigen, beim Liegen opalartig werdenden Masse von *Arsentetroxyd,* As_2O_4, erstarrt; erst bei sehr heftigem Glühen verflüchtigt sich letzteres unter Zerfall in Trioxyd und Sauerstoff; F. W. S.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer mit Salzsäure angesäuerten[2]) Lösung von Arsentrioxyd sofort gelbes **Arsensulfür,** As_2S_3, *Arsentrisulfid,* unlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Dasselbe löst sich in Schwefelalkalien zu *Sulfosalzen;* z. B. $As_2S_3 + 3\,SK_2 = 2\,As(SK)_3$, *Kaliumsulfarsenit*[3]); cf. pag. 86, Anm. 1.

---

entstehende Jodwasserstoffsäure, JH, sofort zu neutralisiren: $4\,CO_3NaH + 4\,JH = 4\,JNa + 4\,CO_2 + 4\,H_2O$. Es ist diese Neutralisation nothwendig, weil umgekehrt in saurer Lösung Arsensäure aus Jodwasserstoff Jod frei macht! Als Titerflüssigkeit verwendet man $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung, als Indicator Stärkelösung, die von überschüssigem Jod blau gefärbt wird. Wie aus dem Schema hervorgeht, entspricht *1 As_2O_3 : 2 O : 4 J.*

[1]) Die Salze der Arsensäure, die *Arsenate* sind isomorph den entsprechenden *Phosphaten;* durch Vergleichung dieser Salze wurde Mitscherlich zur Entdeckung des Isomorphismus geführt.

[2]) Eine wässerige Lösung von arseniger Säure wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure Schwefelarsen niederfallen lässt. Bemerkenswerther Weise bewirken auch Neutralsalze, wie Na Cl, eine Fällung des As_2S_3; F. W. S.

[3]) Die Löslichkeit in Schwefelammon unterscheidet das Arsentrisulfid, wie das Arsenpentasulfid vom *HgS, Ag_2S, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS;* die Unlöslichkeit derselben in concentrirter Salzsäure bietet eine Trennung dar vom *SnS* und *SnS_2*, *Sb_2S_3* und *Sb_2S_5*, welche letztere in concentrirter Salzsäure löslich sind. In gelbem, also mehrfach Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, löst sich Arsentrisulfid zu *Ammoniumsulfarsenat,* $AsS_4(NH_4)_3$, aus welchem beim Ansäuern Arsenpentasulfid gefällt wird: Umwandlung des Trisulfides in das Pentasulfid! In ätzenden Alkalien oder in Ammoniak löst sich das Arsentrisulfid zu

Arsensulfid, As_2S_5, *Arsenpentasulfid* wird dagegen aus Arsensäure-Lösung nur in der Siedehitze abgeschieden[1]); mit Schwefelalkalien liefert dasselbe die *Sulfarsenate,* AsS_4R_3; z. B. $As_2S_5 + 3SK_2 = 2AsS_4K_3$, *Kaliumsulfarsenat.* Beim Ansäuern der Lösungen dieser Sulfosalze werden die entsprechenden Sulfide wieder ausgefällt: $2As(SK)_3 + 6ClH = As_2S_3 + 6ClK + 3SH_2$; $2AsS_4K_3 + 6ClH = As_2S_5 + 6ClK + 3SH_2$.

Wie das Arsen zeigt auch dessen Atom-Analogon, das

Antimon

$Sb = 120.0$

theils metalloïden, theils metallischen Habitus, nur dass beim Antimon, gemässs seinem höheren Atom-Gewicht, der Metallcharakter noch mehr hervortritt als beim Arsen; cf. pag. 31. In der Natur findet sich das Antimon, Stibium, selten gediegen, meist als Grauspiessglanz: Sb_2S_3; dann kommt es, fast immer von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zur Darstellung röstet man den Grauspiessglanz: $Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2$, und glüht das entstandene Antimonoxyd mit Kohle: $Sb_2O_3 + 3C = Sb_2 + 3CO$; man kann auch den Grauspiessglanz mit metallischem Eisen erhitzen: $Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS$. Antimon ist ein silberweisses, sehr sprödes, bei 430° schmelzendes Metall; cf. pag. 31, Anm. 2; es krystallisirt in Rhomboëdern; spec. Gew. 6.71. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit weissem, geruchlosem Rauch (Sb_2O_3), und

---

einem Gemenge von *sulfarsenigsaurem* mit *metarsenigsaurem Salz,* z. B. $As_2S_3 + 4KOH = As(SK)_3 + AsO_2K + 2H_2O$, das Arsenpentasulfid zu einem Gemenge von *sulfarsensaurem* mit *arsensaurem Salz,* z. B. $4As_2S_5 + 24KOH = 5AsS_4K_3 + 3AsO_4K_3 + 12H_2O$.

[1]) Vgl. pag. 261, Anm. 1. — In der Kälte wird Arsensäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt: *Trennung von Arsen und Antimon* nach Bunsen, indem Antimonsäure unter denselben Bedingungen einen Niederschlag von Sb_2S_5 ergibt. Erst bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Arsensäurelösung findet allmählich Abscheidung von milchigem Schwefel, sowie Reduction zu arseniger Säure statt, und dann natürlich Fällung von As_2S_3: $AsO_4H_3 + H_2S = AsO_3H_3 + H_2O + S$; $2AsO_3H_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$.

bläulicher Flamme. Es verbindet sich direct mit den Halogenen und verhält sich gegen Salz- resp. Schwefelsäure, wie Arsen; Salpetersäure oxydirt es je nach Concentration zu Antimonoxyd, Sb_2O_3, resp. Metaantimonsäure, SbO_3H; Königswasser löst es zu Antimontrichlorid, $SbCl_3$, resp. -pentachlorid, $SbCl_5$.

Antimonwasserstoff, SbH_3,[1]) wird analog der entsprechenden Arsenverbindung erhalten und bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches mit grünlich weisser Flamme zu Antimontrioxyd und Wasser verbrennt; beim Erhitzen zerfällt er in Antimon und Wasserstoff; cf. pag. 260, Anm. 1.

Beim Kochen von Grauspiessglanz, Sb_2S_3, mit concentrirter Salzsäure geht **Antimonchlorür,** $SbCl_3$, *Antimontrichlorid,* in Lösung: $Sb_2S_3 + 6\,ClH = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$; die Lösung wird eingedampft und destillirt. Das Antimonchlorür ist eine farblose krystalline, zerfliessliche, weiche Masse, Butyrum Antimonii; Schmelzp. 73°, Siedep. 223°. In Salzsäure-haltigem Wasser löst es sich ohne Zersetzung — Liquor Stibii chlorati, durch Wasser allein wird es zersetzt unter Abscheidung eines weissen Niederschlags, dem Algarothpulver, $Sb_4O_5Cl_2 = Sb_2O_3 \cdot 2\,SbOCl$. Wird letzteres mit Sodalösung erwärmt, dann resultirt reines **Antimonoxyd,** Sb_2O_3, Antimonigsäureanhydrid, ein weisses krystallines Pulver, welches auch beim Verbrennen von Antimon oder durch Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure gebildet wird.[2]) In Weinsteinlösung löst es sich beim Kochen zu **Brechweinstein,** $2\,C_4H_4O_6(SbO)K \cdot H_2O$, *Kaliumantimonyltartrat* [Tartarus stibiatus], weisse, rhombische, in Wasser lösliche Krystalle, die an der Luft verwittern.[3]) Alkalien lösen das Antimon-

[1]) Wegen der Fähigkeit zur Bildung des flüchtigen Hydrürs, SbH_3, gehört Antimon zu den Metalloïden; cf. pag. 31.

[2]) Wie das Arsentrioxyd, As_2O_3, krystallisirt das Antimontrioxyd, Sb_2O_3, sowohl in regulären Octaëdern, als auch in rhombischen Prismen; Isodimorphie. Seine Dampfdichte entspricht ebenfalls der Formel, Sb_4O_6; cf. pag. 260, Anm. 2.

[3]) Wie alle basischen Antimonsalze enthält auch der Brechweinstein die einwerthige Gruppe »*SbO, Antimonyl*«. Die Löslichkeit des Brechweinsteins in Wasser erklärt die Eigenschaft

oxyd zu *Alkalimetaantimoniten*, SbO_2R, indem ersteres neben seinen schwach basischen, noch schwach saure Eigenschaften besitzt.[1])

Heisse concentrirte Salpetersäure führt Antimon über in **Metaantimonsäure**, SbO_3H, ein weisses, in Wasser und Salpetersäure unlösliches Pulver.[2]) Dieses geht mit concentrirter Salzsäure in Lösung; letztere enthält **Antimonchlorid**, $SbCl_5$, *Antimonpentachlorid*,[3]) das durch viel Wasser in Salzsäure und **Pyroantimonsäure**, $Sb_2O_7H_4$,[4]) zerlegt wird: $2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = Sb_2O_7H_4 + 10\,ClH$. Beide Säuren verlieren bei 275° Wasser und hinterlassen **Antimonsäureanhydrid**, Sb_2O_5, *Antimonpentoxyd*, eine gelbe amorphe Masse.[5]) Durch starkes Glühen verwandelt sich das Pentoxyd in gelblich weisses *Antimontetroxyd*, Sb_2O_4.[6])

---

der Weinsäure, die Fällung basischer Antimonsalze durch Wasser zu verhindern; *Unterschied von Bi.*

[1]) Doch ist das Antimontrioxyd eine schwächere Säure als das Arsentrioxyd, da es in Alkalicarbonaten kaum löslich ist. Sodalösung fällt nämlich aus Antimonchlorür *metaantimonige Säure*, SbO - OH, welche beim Kochen in das Oxyd Sb_2O_3 übergeht und in Alkalien sich ebenfalls zu Alkalimetaantimoniten löst. Versetzt man die Lösung der Alkalimetaantimonite mit Silbernitrat, so wird schwarzes metallisches Silber gefällt: $\overset{III}{SbO_2K} + Ag_2O = \overset{V}{SbO_3K} + Ag_2$; *charakteristisch für Antimontrioxyd!*

[2]) Ihr Hydrat, $SbO_3H \cdot 2\,H_2O$, kann als Monohydrat der Orthoantimonsäure, $SbO_4H_3 \cdot H_2O$, aufgefasst werden.

[3]) Antimonpentachlorid wird durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf *Sb* oder *Sb Cl*$_3$ dargestellt und bildet eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit; Schmelzp. $-6°$; beim Erhitzen dissociirt es in *Sb Cl*$_3$ und *Cl*$_2$.

[4]) Die Alkalisalze der Pyroantimonsäure entstehen beim Schmelzen von Metaantimonsäure mit ätzenden Alkalien im Silbertiegel. Unter Anwendung von Aetznatron bildet sich pyroantimonsaures Natrium, $Sb_2O_7Na_4$, das beim Behandeln mit Wasser in **saures pyroantimonsaures Natrium**, $Sb_2O_7Na_2H_2 \cdot 6H_2O$, welches in verdünntem Alkohol unlöslich ist, übergeht: $Sb_2O_7Na_4 + 2\,H_2O = Sb_2O_7Na_2H_2 + 2\,NaOH$; *Trennung des Sb vom Sn*, cf. pag. 96 und pag. 220, Anm. 2.

[5]) Antimonpentoxyd und die Antimonsäuren lösen sich in Salzsäure zu *Sb Cl*$_5$; fügt man zu dieser Lösung Jodkalium, so scheidet sich Jod aus: $SbCl_5 + 2\,KJ = SbCl_3 + J_2 + 2\,ClK$; *charakteristisch für Antimonsäure!*

[6]) Da Antimontetroxyd feuerbeständig ist, benützt Bunsen

Aus Antimonchlorürlösung fällt Schwefelwasserstoff amorphes, orangerothes **Antimonsulfür,** Sb_2S_3, *Antimontrisulfid,* löslich in Schwefelalkalien zu Sulfantimoniten resp. -antimonaten und in concentrirter Salzsäure zu $SbCl_3$.[1]) Geschmolzen, erstarrt es zu einer dem natürlichen Grauspiessglanz ähnlichen Masse. Das graue, leicht schmelzende strahlig-krystalline Spiessglanz-Erz wird technisch durch »Aussaigern« von der Gangart getrennt, wodurch man das Antimonium crudum, [Stibium sulfuratum nigrum], Sb_2S_3, erhält. Es bildet einen Bestandtheil vieler Mineralien, wie der »Fahlerze«, »Rothgültigerze«, »Bournonite«[2]) etc. Rothspiessglanz ist Sb_2S_2O; künstlich dargestellt nennt man ihn Antimonzinnober.[3])

In Antimonsäurelösungen erzeugt Schwefelwasserstoff gleichfalls einen orangerothen Niederschlag, jedoch von **Antimonsulfid,** Sb_2S_5, *Antimonpentasulfid,* Goldschwefel [Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii]. Gewöhnlich

---

die Bildung dieser Substanz zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons.

[1]) Die Löslichkeit des Antimontrisulfids in Schwefelammon unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des *Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd,* die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure von den Sulfiden des *As.* — In einfach Schwefelalkalien löst sich Antimontrisulfid zu *Alkalisulfantimoniten,* $Sb(SR)_3$, in mehrfach Schwefelalkalien zu *Alkalisulfantimonaten,* SbS_4R_3; *Analogie mit* As_2S_3; cf. pag. 263, Anm. 3.

[2]) Die genannten Mineralien können als Sulfantimonite betrachtet werden; die Fahlerze entsprechen der allgemeinen Formel: $\overset{II}{Sb_2S_7}\overset{II}{R_4} = Sb_2S_3 \cdot 4\,\overset{II}{R}S$, wo $\overset{II}{R} = Fe, Zn, Hg$, resp. der Formel: $\overset{I}{Sb_2S_7}\overset{I}{R_8} = Sb_2S_3 \cdot 4\,\overset{I}{R_2}S$, wo $\overset{I}{R} = Cu, Ag$ ist; ferner wird in vielen Fahlerzen das Antimon theilweise durch Arsen vertreten; cf. pag. 100, Anm. 3. Dies wiederholt sich bei den Rothgültigerzen, $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ resp. $As_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$, cf. pag. 112. Bournonit ist

$$Sb_2S_3 \cdot 2\,PbS \cdot Cu_2S = 2\,SbS_3\overset{II\ \ I}{(Pb\,Cu)}, \text{ also } Sb\begin{matrix}-S\\-S\\-S-Cu.\end{matrix}\!\!>Pb$$

[3]) Ein durch Kochen von Grauspiessglanz mit Sodalösung dargestelles Gemenge von Sb_2S_3 mit Sb_2O_3 war als Kermes minerale officinell.

wird es dargestellt durch Zersetzen des Schlippe'schen Salzes,[1]) $SbS_4Na_3 \cdot 9\,H_2O$, mit Säuren. Antimonpentasulfid ist löslich in Schwefelalkalien zu *Sulfantimonaten*, SbS_4R_3,[2]) und in concentrirter Salzsäure zu $SbCl_3$.[3]) Behandelt man die salzsaure Lösung, nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, im Platinschälchen mit Zink, dann scheidet sich das Antimon als ein am Platin festhaftender, schwarzer Ueberzug auf dem Platin ab; *Nachweis des Antimons.*[4]) Mit Soda auf Kohle geben die Antimonverbindungen vor dem Löthrohr spröde Metallkörner, neben einem weissen Beschlag (Sb_2O_4) und geruchlosem Rauch (Sb_2O_3); *Probe auf Sb.*

Wismuth.

Bi = 207.5.

Das Wismuth, Bismuthum, findet sich gediegen im Granit und Gneis, sowie im Uebergangsgebirge; ferner kommt es vor als Wismuthocker, Bi_2O_3, Wismuthglanz, Bi_2S_3, selten als Tetradymit, $Bi_2S_3 \cdot Bi_2Te_3$. Es ist ein röthlich weisses, sehr sprödes, in Rhomboëdern krystallisirendes Metall;[5]) spec. Gew. 9.9; Schmelzp.

---

[1]) Nach Mitscherlich erhält man dies **sulfantimonsaure Natrium**, $SbS_4Na_3 \cdot 9\,H_2O$, *Natriumsulfantimonat*, durch Kochen von Grauspiessglanz mit Schwefel, kohlensaurem Natrium und Aetzkalk.

[2]) Im Allgemeinen zeigen also die Sulfide des Antimons das gleiche Verhalten, wie die Sulfide des Arsens; sie unterscheiden sich jedoch von letzteren durch ihre Löslichkeit in concentrirter Salzsäure; cf. Anm. 1, vorige Seite.

[3]) Die Reaction verläuft nach den Gleichungen: I. Sb_2S_5 (beim Kochen mit Salzsäure) $= Sb_2S_3 + S_2$, II. $Sb_2S_3 + 6\,ClH = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$; es findet demnach zunächst eine Spaltung in Schwefel und Trisulfid statt, welches letztere in der Säure sich löst zu Trichlorid.

[4]) Cf. pag. 221 f. Verdünnte Salpetersäure bringt den schwarzen Ueberzug zum Verschwinden: $Sb_2 + 2\,NO_3H = Sb_2O_3 + 2\,NO + H_2O$; beim Betupfen mit ammoniakalischer Silberlösung tritt jedoch wieder **Schwärzung** ein, indem fein vertheiltes Silber schwarz abgeschieden wird: $Sb_2O_3 + 2\,Ag_2O = Sb_2O_5 + 2\,Ag_2$. *Sehr charakteristisch für Antimon!*

[5]) Das gediegene Wismuth wird von der begleitenden Gangart durch Ausschmelzen — »Absaigerung« — getrennt. Die Wismutherze werden ähnlich verarbeitet, wie die Antimonerze.

267°.[1]) Es verdampft gegen 1300°. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu **Wismuthoxyd,**[2]) Bi_2O_3, ein gelbes Pulver, welches im Gegensatz zu den anderen Trioxyden der Reihe, cf. pag. 252, Anm. 4, nur noch basische Eigenschaften besitzt. Salpetersäure löst[3]) Wismuth zu **salpetersaurem Wismuth,** $Bi(NO_3)_3$, *Wismuthnitrat,* das mit $5\,H_2O$ grosse durchsichtige Tafeln bildet. In wenig Wasser ist es ohne Veränderung löslich, mit mehr Wasser entsteht jedoch ein weisser, pulveriger Niederschlag von *basischem Wismuthnitrat,* $Bi(OH)_2NO_3$ resp. $BiO \cdot NO_3$ [Bismuthum subnitricum], Magisterium Bismuthi.[4]) Das *basische Wismuthnitrat* ist, ebenso wie die andern basischen Wismuthsalze, unlöslich in Weinsäure; *Unterschied von den basischen Antimonsalzen;* cf. pag. 265, Anm. 3.

---

[1]) Beim Erstarren dehnt sich das geschmolzene Wismuth stark aus. — Die Legirungen des Wismuths besitzen eine auffallend leichte Schmelzbarkeit; das Metall von Rose (1 Blei, 1 Zinn, 2 Wismuth) schmilzt z. B. bei 94°; über das Wood'sche Metall vgl. pag. 155, Anm. 3.

[2]) Alkalilaugen, sowie Ammoniak fällen aus Wismuthlösungen das weisse, pulverige Metahydrat, BiO(OH), welches im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich ist!

[3]) Wismuth ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, dagegen löst es sich in heisser concentrirter Schwefelsäure zu *Wismuthsulfat,* $Bi_2(SO_4)_3$, ferner in Königswasser zu *Wismuthchlorid,* $BiCl_3$.

[4]) Bei der Ausfällung des Bismuthum subnitricum durch Wasser:

$$Bi\begin{matrix}-NO_3 + H.OH\\ -NO_3 + H.OH\\ -NO_3\end{matrix} = Bi\begin{matrix}-OH\\ -OH\\ -NO_3\end{matrix} + 2\,NO_3H \text{ und}$$

$$Bi\begin{matrix}-O.H\\ -O.H\\ -NO_3\end{matrix} = Bi\begin{matrix}=O\\ -NO_3\end{matrix} + OH_2,$$

bleibt übrigens stets ein Theil des Wismuths als saures Salz gelöst. Die Fällung ist nur quantitativ, wenn die möglichst neutrale Nitratlösung mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt wird, wobei sich Wismuthoxychlorid, BiOCl, *Bismuthylchlorid,* abscheidet, denn: $Bi(NO_3)_3 + 3\,NaCl = BiCl_3 + 3\,NO_3Na$ und $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2\,HCl$. Natürlicherweise fällt Wismuthoxychlorid auch quantitativ bei starkem Verdünnen einer möglichst neutralen Wismuthchloridlösung.

Schwefelwasserstoff erzeugt in schwach sauren Wismuthsalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von **Schwefelwismuth,** Bi_2S_3, *Wismuthsulfid,* unlöslich in Schwefelalkalien, löslich in warmer, verdünnter Salpetersäure.[1])

Alkalische Zinnchlorürlösung fällt aus Wismuthsalzlösungen schwarzes **Wismuthoxydul,** BiO; *sehr charakteristisch für Wismuth;*[2]) cf. pag. 217, Anm. 1.

Alle Wismuthverbindungen geben mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr spröde Metallkörner nebst einem gelben — in der Hitze dunkelgelben — Beschlag (Bi_2O_3); *Probe auf Bi.*

Der VI. Gruppe gehören an:

2. Sauerstoff,
3. Schwefel,
4. Chrom
5. Selen,
6. Molybdän,
7. Tellur,
10. Wolfram,
12. Uran.[3])

Das typische Element, der Sauerstoff, und die Elemente der unpaaren Reihen, der Schwefel,

---

[1]) Die Unlöslichkeit des Schwefelwismuths in Schwefelammon unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des *As, Sb, Sn*, die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure vom *HgS.*

[2]) Zum *Nachweis des Wismuths* suspendirt man am besten das frisch gefällte Wismuthhydroxyd in Natronlauge und fügt einen Tropfen Zinnchlorür hinzu; das weisse Hydroxyd verwandelt sich beim Schütteln sofort in schwarzes Wismuthoxydul, F. W. S. — Ausser dem *Bi O* und Bi_2O_3 kennt man noch ein *Wismuthtetroxyd*, Bi_2O_4, und ein *Wismuthpentoxyd*, Bi_2O_5; cf. pag. 229, Anm. 3. Das Pentoxyd entsteht beim Erhitzen der Wismuthsäure, BiO_2H, auf 130°. Diese erhält man beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge in Form eines rothen Pulvers. Die letzteren Verbindungen sind beweisend für die Pentavalenz des Wismuths und dessen Zugehörigkeit zur V. Gruppe des Systems.

[3]) Vgl. pag. 37 Anm. 1.

das Selen[1]) und Tellur[2]) sind Metalloïde; sie bilden
II
alle flüchtige Hydrüre der Form, RH_2 — OH_2, SH_2, SeH_2, TeH_2, wovon OH_2 eine flüchtige Flüssigkeit, die

[1]) *Selen*, Se = 78.9, findet sich in der Natur nur spärlich und meist als Begleiter von Schwefelmetallen, z. B. in böhmischen und schwedischen Kiesen. Berzelius entdeckte es 1817 im Flugstaub der Condensationskammern resp. im Schlamme der Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik, welche Selen-haltige Kiese auf Schefeldioxyd verarbeitete. Wie der Schwefel tritt es in verschiedenen allotropen Modificationen auf. *Amorphes Selen*, ein rothbraunes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver, spec. Gew. 4.26, wird erhalten durch Reduction von Selendioxyd, SeO_2, mit Schwefeldioxyd, SO_2; $SeO_2 + 2\,SO_2 = Se + 2\,SO_3$; $2\,SO_3 + 2\,H_2O = 2\,SO_4H_2$; aus Schwefelkohlenstoff *krystallisirt* dies in braunrothen Kryställchen. Bei raschem Abkühlen von geschmolzenem Selen erstarrt dasselbe zu einem glasigen, schwarzen, *amorphen*, in Schwefelkohlenstoff ebenfalls löslichen Körper; spec. Gew. 4.28. Wird letzterer auf 97° erwärmt, so steigt die Temperatur plötzlich über 200° und das Selen verwandelt sich in eine dunkelgraue, *krystalline*, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse; spec. Gew. 4.8. Diese Modification des Selens besitzt Metallglanz, leitet die Elektricität, und zwar ist die Leitungsfähigkeit proportional der Stärke der Belichtung, worauf die Anwendung der »Selenzellen« beim elektrischen Photometer beruht. Selen schmilzt bei 217°, siedet gegen 700° — Farbe des Dampfes: dunkelgelb. An der Luft verbrennt es mit röthlich blauer Flamme und Rettig-ähnlichem Geruch zu Selendioxyd, SeO_2, weisse Nadeln, die sich in Wasser zu seleniger Säure, SeO_3H_2, lösen; dieselbe wird durch Chlor zu Selensäure, SeO_4H_2, oxydirt. Selenwasserstoff, analog dem Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet ein farbloses, wiedrig riechendes, giftiges Gas, dessen wässerige Lösung durch Abscheidung von Selen sich trübt. Concentrirte Schwefelsäure löst Selen mit grüner Farbe.

[2]) *Tellur*, Te = 124.7, kommt in der Natur selten vor, entweder gediegen, oder gebunden an Metalle, z. B. an Gold und Silber im Schrifterz, an Wismuth im Tetradymit (pag. 268) etc. Aus einer Lösung von telluriger Säure, TeO_3H_2, fällt Schwefeldioxyd metallisches Tellur als schwarzes Pulver; spec. Gew. 5.93. Geschmolzen ist es silberweiss, metallglänzend, Leiter der Wärme und Elektricität. Es *krystallisirt* in Rhomboëdern vom spec. Gew. 6.25, schmilzt bei 425°, verdampft bei höherer Temperatur und verbrennt mit blaugrüner Farbe zu Tellurdioxyd, TeO_2, eine weisse, krystalline, in Wasser schwer lösliche Masse. Tellurige Säure, TeO_3H_2, entsteht durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure, Tellursäure, TeO_4H_2, beim Behandeln der Tellurate mit Schwefelsäure. *Natriumtellurat*, TeO_4Na_2, durch Schmelzen von Tellur mit Salpeter dargestellt, findet Verwendung in der Medicin. Tellurwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges, wiedrig riechendes Gas. Rauchende Schwefelsäure löst Tellur mit rother Farbe. —

übrigen Hydrüre aber Gase vorstellen; cf. pag. 31. Den höchsten Oxyden, $\overset{VI}{RO_3}$, der Elemente der unpaaren Reihen, entsprechen die Säuren, SO_4H_2, SeO_4H_2, TeO_4H_2. Ebenso besitzen die höchsten Oxyde, $\overset{VI}{RO_3}$, der Metalle der paaren Reihen, also des Chroms, Molybdäns,[1]) Wolframs[2]) und

In der Reihe »Schwefel, Selen, Tellur« zeigt sich wieder deutlich die Zunahme des metallischen Habitus mit steigendem Atom-Gewicht: Schwefel ist nur metalloïd, Selen in der krystallinen Modification metallähnlich, während Tellur in seinen physikalischen Eigenschaften überhaupt Metallcharakter aufweist; cf. pag. 31, Anm. 2. Allerdings erleidet im chemischen Verhalten der metalloïde Habitus der drei Elemente keine so in die Augen fallende Veränderung. Aber es besitzt das Tellurtrioxyd, TeO_3, eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse, mehr die Eigenschaften eines Metallsäureanhydrids, wie z. B. das Molybdäntrioxyd, MoO_3.

[1]) *Molybdän*, Mo = 95.6, findet sich hauptsächlich als Molybdänglanz (Wasserblei), MoS_2, und als Gelbbleierz, MoO_4Pb. Durch Rösten von Molybdänglanz entsteht das **Molybdäntrioxyd,** MoO_3, ein weisses, krystallines Pulver, welches den Chromaten und Sulfaten analoge Salze, die Molybdate, liefert. In Wasser und Säuren ist das Molybdäntrioxyd unlöslich; concentrirtes Ammoniak löst es zu dem Ammoniumsalz, $MoO_4(NH_4)_2$, aus dessen Lösung beim Verdunsten das käufliche **Ammoniummolybdat,** $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$, krystallisirt. Die salpetersaure Lösung des letzteren dient als Reagens auf Phosphor- und Arsensäure. Wird Molybdäntrioxyd, gemengt mit Holzkohle, der stärksten Hitze eines Gebläseofens ausgesetzt, so resultirt das silberweisse, sehr harte, sehr schwer schmelzbare metallische Molybdän; spec. Gew. 8.6. Ausser Verbindungen der Form, $\overset{VI}{RX_6}$, liefert das Molybdän noch Körper der Form $\overset{II}{RX_2}$, $\overset{III}{RX_3}$, $\overset{IV}{RX_4}$, $\overset{V}{RX_5}$. — Durch Zusammenschmelzen von Ammoniummolybdat mit Phosphorsäure und vorsichtiges Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser erhält man die schön blaue Lösung von *Molybdänfarbstoff*, welcher Seide direct und absolut lichtächt anfärbt. F. W. S.

[2]) *Wolfram*, Wo = 183.5, kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, und zwar als Wolframerz, WoO_4Fe, Scheelit oder Tungstein, WoO_4Ca, seltener als Scheelbleierz, WoO_4Pb. Bei der Reduction von **Wolframtrioxyd,** WoO_3, welches durch Zersetzen von Scheelit mit Salpetersäure in Form eines gelben Wasser- und Säure-unlöslichen Pulvers erhalten wird, im Wasserstoffstrom resultirt metallisches Wolfram als hellgraues, sprödes, sehr schwer schmelzbares, körniges Pulver; geschmolzen, besitzt es eine weisse Farbe und das spec. Gew. 19.1. In Alkalien löst sich Wolframtrioxyd

Urans,[1]) den Charakter von Säure-Anhydriden, wenn auch das Uranoxyd, UrO_3, in Folge des so hohen Atom-Gewichts von Uran theilweise, und zwar vorherrschend, basischen Habitus aufweist. Gemäss ihrer Stellung in den paaren Reihen der Gruppe gehen die genannten Metalle keine Wasserstoffverbindungen ein; cf. pag. 30. Und, als typisches Element steht der Sauerstoff in naher Beziehung zu den Elementen der »Schwefel-Reihe«; cf. pag. 27.

---

leicht auf, unter Bildung von Wolframaten, die sich theils von der normalen Wolframsäure, WoO_4H_2, theils von Polywolframsäuren ableiten. Das **wolframsaure Natrium** des Handels ist $WoO_4Na_2 \cdot 2\,H_2O$; es findet, wie das sog. metawolframsaure Natrium, $Wo_4O_{13}Na_2 \cdot 10\,H_2O$, praktische Verwendung zum Beschweren von Seide, in der Kattundruckerei als Beizmittel, und, um leichte Gewebe schwer verbrennlich zu machen. Ferner gibt die Wolframsäure den Phosphor- und Arsen-Molybdänsäuren analoge Verbindungen. Dann kennt man noch die Chloride, $WoCl_2$, $WoCl_4$, $WoCl_5$, $WoCl_6$ und niedere Oxyde, wie WoO_2 etc. Ein geringer Zusatz von Wolfram zu Stahl verleiht diesem eine grössere Härte und andere werthvolle Eigenschaften: »Wolframstahl«.

[1]) *Uran*, Ur = 239.0, welchem das höchste Atom-Gewicht aller bekannten Elemente zukommt, findet sich ziemlich selten, vorzugsweise als Uranpecherz, $Ur_3O_8 = UrO_2 \cdot 2\,UrO_3$, und Uranit, $(PO_4)_2(UrO_2)_2Ca \cdot 12\,H_2O$ resp. $8\,H_2O$. Das metallische Uran, durch Erhitzen von Uranchlorür, $UrCl_4$, mit Natrium dargestellt, ist stahlgrau oder silberweiss, spec. Gew. 18.4. Es verbrennt an der Luft mit starkem Glanz und löst sich leicht in verdünnten Säuren. Beim Auflösen von Uranpecherz in Salpetersäure resultirt *Uranylnitrat*, $UrO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, schön gelbe, grün schillernde Krystalle, die beim Erhitzen auf 250° Uranoxyd, *Urani-* und auch *Uranyloxyd*, $UrO_3 = UrO_2 \cdot O$, ein hellgelbes Pulver, hinterlassen. Dasselbe kann aufgefasst werden als Oxyd des zweiwerthigen Radicals »*Uranyl*, UrO_2«, welches die Basis der *Uranylsalze*, UrO_2X_2, bildet. Fällt man ein Uranylsalz mit Natronlauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Natriumuranat, $Ur_2O_7Na_2 \cdot 6\,H_2O$, »Urangelb«; das Salz entspricht den Dichromaten; Uranate der Form UrO_4R_2 sind nicht bekannt. Man benützt Urangelb zur Herstellung des schön grüngelben »Uranglases«. Ausser diesen *Uraniverbindungen*, in welchen Uran 6werthig fungirt, liefert Uran hauptsächtlich noch die *Uranoverbindungen* mit 4werthigem *Ur.* Uranchlorür, *Uranochlorid*, $UrCl_4$, grüne Octaëder, entsteht beim Verbrennen des Metalls in Chlorgas; wie die Ferrosalze wirkt es stark reducirend. Uranoxydul, *Uranooxyd*, UrO_2, erhält man durch Reduction der höheren Oxyde im Wasserstoffstrom. Es ist ein braunes Pulver, welches Glasflüsse schön schwarz färbt und deshalb in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet wird.

Sauerstoff.

O = 16.0.

Der Sauerstoff, Oxygenium,[1]) findet sich in freiem Zustande in der Luft, cf. pag. 231, gebunden an Wasserstoff im Wasser, cf. pag. 47; er ist ein wesentlicher Bestandtheil der mineralischen, pflanzlichen und thierischen Stoffe, überhaupt das auf der Erde am häufigsten vorkommende Element.

Sauerstoff bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers, cf. pag. 39, beim Glühen von Quecksilberoxyd, cf. pag. 6. Zur Darstellung erhitzt man chlorsaures Kalium[2]) in einer gläsernen Retorte und fängt das Gas über Wasser auf: $ClO_3K = ClK + O_3$. Oder man erwärmt Kaliumdichromat resp. Braunstein mit Schwefelsäure: $Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 = 2\,CrO_3 + SO_4K_2 + H_2O$; $2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$; $Cr_2O_3 + 3\,SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$, und, $2\,MnO_2 + 3\,SO_4H_2 = Mn_2(SO_4)_3 + O + 3\,H_2O$; $Mn_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,MnSO_4 + O + H_2SO_4$. Ferner gewinnt man Sauerstoff durch heftiges Glühen von Braunstein: $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, und durch Zersetzen von Schwefelsäure in der Glühhitze: $SO_4H_2 = SO_2 + O + OH_2$.[3])

---

[1]) Der Sauerstoff wurde 1774 von Priestley, kurze Zeit darauf von Scheele, unabhängig von einander, entdeckt. Aber erst Lavoisier erkannte ihn als einfachen Körper und zeigte, welche Rolle der Sauerstoff bei dem Processe der Verbrennung, sowie Athmung spielt, wodurch die Grundlage zur heutigen Chemie geschaffen wurde.

[2]) Gewöhnlich setzt man dem chlorsauren Kalium etwas Braunstein oder Eisenoxyd zu; man braucht dann zur Zersetzung des Salzes keine so hohe Temperatur und die Gasentwickelung erfolgt gleichmässiger.

[3]) Man gewinnt Sauerstoff ausserdem noch durch Kochen von Chlorkalklösung mit etwas Kobaltsalz; cf. pag. 131, Anm. 1 — durch Glühen von Baryumsuperoxyd: $BaO_2 = BaO + O$; aus dem gebildeten BaO wird wieder Superoxyd regenerirt u. s. f. — durch Behandeln eines Gemenges von Baryumsuperoxyd (1 Theil) und Ferricyankalium ($2^1/_2$ Theile) mit Wasser: $Ba^{II}O_2 + 2\,Fe^{III}(CN)_6K_3 = [Fe^{III}(CN)_6K_3]\text{-}Ba\text{-}[K_3(CN)_6Fe^{III}] + O_2$ — durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ein Gemisch von 2 Theilen Baryumsuperoxyd mit 1 Theil Mangansuperoxyd; etc.

Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas; spec. Gew. 1.1072. In Wasser ist er wenig löslich, leichter in Alkohol. Seine kritische Temperatur beträgt -118^0, der kritische Druck 50 Atmosphären; cf. pag. 43. Abgesehen von Fluor, verbindet sich der Sauerstoff mit allen andern Elementen; diesen Vorgang nennt man Oxydation und die entstehenden Verbindungen Oxyde.[1])

Verläuft die Oxydation eines Körpers sehr energisch, so tritt meist Entwickelung von Licht und Wärme auf: Der Körper verbrennt.[2]) Zu den brennbaren Körpern rechnet man für gewöhnlich nur solche, die, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen, an der Luft verbrennen; *eine Verbrennung im allgemeinen Sinne ist jedoch jede von Licht- resp. Wärmeentwickelung begleitete chemische Reaction.*[3]) Aber man kennt auch langsame Verbrennungsprocesse, wie z. B. die »Athmung«[4]) und »Verwesung«,[5]) bei denen eine Lichtentwickelung nicht stattfindet, ja sogar langsame Oxydationsprocesse, wie das »Rosten von Eisen«, bei welchen kaum ein Auftreten von Wärme nachgewiesen werden kann.

Alle brennbaren Körper verbrennen in Sauerstoff mit erhöhtem Glanze; ein glimmender Span entzündet sich sofort — *Nachweis des Sauerstoffs.* Schwefel brennt in Sauerstoff mit schön blauem, Phosphor mit

---

[1]) Vgl. über Oxydation und Reduction pag. 47, Anm. 3. — Man *unterscheidet* »Basische Oxyde«, »Saure Oxyde« — cf. pag. 72, Anm. 2 u. 3 — sowie »Indifferente Oxyde« resp. »Superoxyde«; cf. pag. 60, Anm. 1. Basische Oxyde bilden vorzugsweise die Metalle, saure Oxyde hauptsächlich die Metalloïde, obwohl auch Metalle saure Oxyde zu liefern im Stande sind: »Metallsäuren«. Die sog. indifferenten Oxyde resp. Superoxyde vertheilen sich ebenfalls auf die Metalloïde, wie auf die Metalle; z. B. H_2O, H_2O_2; NO, NO_2; MnO_2, PbO_2, BaO_2, u. s. f.

[2]) Cf. pag. 45, Anm. 3.

[3]) Vgl. pag. 192, Anm. 2.

[4]) Cf. pag. 46, Anm. 1. — [5]) Unter Verwesung versteht man eine langsame Oxydation organischer Substanzen, welche sich meist unter dem Einfluss des Lebensprocesses von Mikroorganismen vollzieht.

blendend weissem Licht. Da hierbei saure Oxyde — SO_2, P_2O_5 — entstehen, deren wässerige Lösung blaues Lackmuspapier röthet, nannte Lavoisier das Gas »Oxygène« (ὀξὺς, sauer, γεννάω, ich erzeuge). Selbst Eisen, das an der Luft nur schwierig verbrennt, brennt im Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen; ähnlich dem Eisen verhalten sich alle schwer brennbaren Körper.

Eine besondere Modification des Sauerstoffs[1]) ist das **Ozon,** O_3, welches einen durchdringenden, an Chlor erinnernden Geruch (ὄξω, riechen) besitzt und wegen seiner stark oxydirenden Wirkung auch »activer Sauerstoff« genannt wird. Ozon bildet sich bei der Elektrolyse von Wasser an der Anode, bei raschem Verdampfen grosser Wassermengen,[2]) beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen, bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, bei der sog. dunkeln elektrischen Entladung[3]) in Sauerstoff oder Luft etc; die beiden letztgenannten Bildungsweisen sind zugleich Darstellungsmethoden des Ozons; doch wird der vorhandene Sauerstoff höchstens bis zu 5.6 Proc. in Ozon übergeführt. Das Ozon ist ein farbloses, in dickerer Schicht aber bläuliches Gas von eigenthümlichem Geruch; es bewirkt, wenn es längere Zeit eingeathmet wird, Uebelkeit und Entzündung der Schleimhäute. Bei mittlerer Temperatur ziemlich beständig, zersetzt es sich bei 300° rasch in gewöhnlichen Sauerstoff. Durch starken Druck (150 Atm.) oder bedeutende Temperaturerniedrigung (—181°, Temperatur des siedenden Sauerstoffs) verdichtet sich Ozon zu einer blauen Flüssigkeit. In Wasser

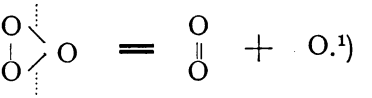
---

[1]) Bei Sauerstoff, O_2, und Ozon, O_3, ist der Grund zur *Allotropie* — cf. pag. 188, Anm. 1 — zu suchen in der verschiedenen Anzahl der Sauerstoff-Atome im Molekül des gewöhnlichen resp. activen Sauerstoffs. — Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt.

[2]) Daher enthält die Luft am Meeresstrande relativ viel Ozon; auch ist in der Nähe von Gradirwerken die Luft bedeutend ozonreicher, als in einiger Entfernung von denselben.

[3]) Zur Ozonisirung des Sauerstoffs nach dieser Methode benützt man die Inductionsröhre von Siemens oder die von Berthelot. — Oder man trägt kleine Portionen von Baryumsuperoxyd ein in kalte Schwefelsäure: $BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O + O$; der frei werdende Sauerstoff ist reichlich ozonisirt.

ist Ozon etwas löslich;[1]) leicht wird es von ätherischen Oelen, wie Terpentinöl, Zimmtöl, aufgenommen.[2]) Mit Hülfe dieser Eigenschaft konnte Soret nachweisen, dass das Ozon-Molekül thatsächlich aus drei Sauerstoff-Atomen besteht: denn 2 Vol. Ozon, die sich in dem ätherischen Oele lösten, erfuhren durch Zersetzung vermittelst eines elektrisch zum Glühen gebrachten Drahtes eine Volumvergrösserung um 1 Vol.; folglich liefern 3 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Ozon und die Dichte des letzteren beträgt 24 (H = 1). Ozon lässt sich daher als Oxyd des Sauerstoffs auffassen und seine stark oxydirenden Wirkungen beruhen darauf, dass von den drei Sauerstoff-Atomen des Ozons eines »in statu nascendi«; cf. pag. 47, Anm. 1, abgespalten wird:



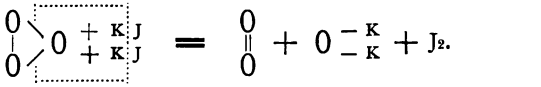
Z. B. verwandelt Ozon schon bei mittlerer Temperatur Silber oder Blei in die resp. Superoxyde, das schwarze Ag_2O_2 und das braune PbO_2; Arsen, Phosphor, Schwefel werden zu Arsen-, Phosphor-, Schwefelsäure und Ammoniak zu Salpetrig- resp. Salpetersäure oxydirt. Aus Jodkaliumlösung scheidet Ozon sofort Jod[3]) aus, weshalb man »Jodkalium-

---

[1]) In Berührung mit Wasser zersetzt sich jedoch Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, ohne dass Wasserstoffsuperoxyd gebildet würde.

[2]) Vielleicht beruht hierauf die erfrischende Wirkung der Parfüms und der wohlthätige Einfluss der Tannenwaldluft.

[3]) In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass bei den Oxydationen mit Ozon eine Volumveränderung nicht stattfindet:



1 Vol. 1 Vol.

Diese Reaction benützt übrigens Houzeau zum *Nachweis des Ozon's*, da mit Jodkalium getränktes violettes Lackmuspapier in Folge der Bildung von Aetzkali ($K_2O + OH_2 = 2KOH$) durch Ozon gebläut wird; *Unterschied des Ozons von Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd*, etc.

stärkepapier« zur *Erkennung des Ozons* verwendet.[1]) Ferner oxydirt es alle organischen Substanzen, weshalb Kautschukverschlüsse bei der Ozondarstellung zu vermeiden sind, entfärbt Farbstofflösungen, bläut aber alkoholische Guajaktinctur; *charakteristisch für Ozon.*

Früher glaubte man, dass Ozon in der atmosphärischen Luft regelmässig vorkommt; doch erscheint es nach Schöne wahrscheinlich, dass die vermeintlichen Ozonreactionen auf die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd[2]) in der Atmosphäre zurückgeführt werden müssen.

Die Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs, OH_2 und O_2H_2, wurden bereits pag. 47 resp. pag. 59 ff. abgehandelt.

Schwefel.

S = 32.

Der Schwefel, Sulfur, welchen man schon seit den ältesten Zeiten kennt, findet sich als solcher in der Nähe von thätigen oder erloschenen Vulcanen, wie auf Sicilien und Island.[3]) Dann kommt er vor in Verbindung mit Metallen in den sog. »Blenden«, »Glanzen« und »Kiesen«: ZnS, Zinkblende, PbS, Bleiglanz, FeS_2,

---

[1]) Jodkaliumstärkepapier ist mit Jodkalium- und Stärkelösung getränktes Filtrirpapier. Da nun Ozon aus Jodkalium Jod frei macht und letzteres mit Stärke blau gefärbte »Jodstärke« liefert, so bläut Ozon Jodkaliumstärkepapier. Aber auch andere Körper, wie Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd, etc., bläuen Jodkaliumstärkepapier und die gleichfalls als Ozon-Reagens dienende Guajaktinctur; vgl. Anm. 3 auf voriger Seite. Zur Prüfung auf Ozon finden ausserdem mit Thallohydroxyd resp. Bleiacetat getränktes Filtrirpapier Verwendung; beide werden durch Ozon gebräunt.

[2]) Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt nämlich, nur etwas langsamer, in ganz der gleichen Weise auf die Reagentien für Ozon, wie das Ozon selbst. Die einzige Reaction, welche geringe Mengen von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd erkennen lässt, ist die Schwärzung eines blanken Silberblechs durch Ozon, die von Wasserstoffsuperoxyd nicht hervorgerufen wird.

[3]) Die vulcanischen Gase enthalten stets Schwefeldioxyd, SO_2, und Schwefelwasserstoff, H_2S, bei deren Zusammentreffen freier Schwefel gebildet wird: $SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$.

Eisenkies etc., ferner, gebunden an Sauerstoff und Metalle, in Form von schwefelsauren Salzen, wie Gyps, $SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$, Schwerspath, SO_4Ba, u. s. f. Ausserdem ist er ein Bestandtheil vieler organischer Substanzen; so wird er in den Eiweisskörpern, Muskeln, Haaren, der Galle, in den leimgebenden Geweben u. s. w. angetroffen.

Zur Entfernung der mineralischen Gemengtheile wird der natürliche Schwefel in grossen meilerartigen Haufen ausgeschmolzen, wobei ein Theil des Schwefels als Brennmaterial dient. Den derartig erhaltenen »Rohschwefel« destillirt man aus gusseisernen Kesseln und leitet den Dampf in grosse gemauerte Kammern, in welchen er sich anfangs durch die rasche Abkühlung als ein feines krystallines Pulver: Schwefelblumen, Flores sulfuris [Sulfur sublimatum][1]) abscheidet; dadurch, dass sich die Kammern nach und nach erwärmen, sammelt sich auf deren Boden flüssiger Schwefel an, den man ablässt und in hölzerne Formen giesst: Stangenschwefel, Sulfur citrinum.[2])

Der Schwefel bildet mehrere allotrope Modificationen; cf. pag. 188, Anm. 1. Der gewönhnliche, *rhombische (octaëdrische) Schwefel* findet sich natürlich in schön ausgebildeten rhombischen Pyramiden; spec. Gew. 2.05. Er ist hellgelb, spröde und wird beim Reiben negativ elektrisch. In Wasser unlöslich, löst er sich nur schwierig in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen, in ätherischen und fetten Oelen.[3]) Das beste Lösungsmittel für Schwefel ist Schwefel-

---

[1]) Den Schwefelblumen haftet stets etwas Schweflig- resp. Schwefelsäure an und manchmal enthalten sie Schwefelarsen; diese Verunreinigungen entfernt man durch Digestion mit verdünntem Ammoniak und darauffolgendes Waschen mit Wasser: Sulfur lotum, [Sulfur depuratum].

[2]) Die Rückstände von der Schwefeldestillation verwandte man früher in der Thierheilkunde unter dem Namen Sulfur griseum s. caballinum. — Auf Schwefel verarbeitet man ferner Eisenkies, die Sodarückstände; cf. pag. 94, Anm. 1, und die Laming'sche Masse (Gasreinigungsmasse; siehe Eisen).

[3]) Seine Lösung in Leinöl war als Oleum Lini sulfuratum officinell; auch in Terpentinöl ist Schwefel leicht löslich.

kohlenstoff, CS_2, aus welchem er in den Formen des natürlichen Schwefels krystallisirt. Der Schwefel schmilzt bei 115.5° zu einer blassgelben, beweglichen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen, etwa 160°, braun und dickflüssig und gegen 250° so zähflüssig wird, dass sie beim Umkehren des Gefässes nicht mehr ausfliesst; oberhalb 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig und verwandelt sich bei 448° in einen braungelben Dampf.[1]) Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, bis sich an seiner Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, stösst dann diese Kruste durch und giesst den noch flüssigen Schwefel aus, so finden sich an den Wänden des Tiegels biegsame, durchsichtige, bräunlichgelbe Nadeln des *monoklinen (prismatischen) Schwefels;* spec. Gew. 1.98, Schmelzp. 120°. Diese Modification des Schwefels ist wenig beständig; nach einiger Zeit werden die monoklinen Nadeln trübe und specifisch schwerer, indem sie unter Wärmeentwickelung in ein Aggregat der rhombischen Pyramiden des gewöhnlichen Schwefels übergehen. Den plastischen, *amorphen Schwefel* erhält man durch Eingiessen von geschmolzenem und auf 230° resp. 300° erhitzten Schwefel in kaltes Wasser. Derselbe bildet eine weiche, gelbbraune, plastische Masse, spec. Gew. 1.96, und erhärtet nach einigen Tagen, wobei er sich ebenfalls in rhombischen Schwefel verwandelt. In Schwefelkohlenstoff löst sich der plastische Schwefel nur theilweise, weshalb er aus zwei Modificationen zu bestehen scheint; es hinterbleibt ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches amorphes Pulver — unlöslicher *amorpher Schwefel.* Auch die Schwefelblumen sind grossentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Ferner stellt die

[1]) Bei 1000° besitzt der Schwefeldampf die normale Dichte 32 (H = 1), bei 500° aber die Dichte 96, weshalb bei dieser Temperatur das Schwefel-Molekül aus 6 Atomen besteht; $S_6 = 192 = 2 \times 96$; cf. pag. 18, Anm. 1. In Folge dessen darf man annehmen, dass bei noch niedrigeren Temperaturen die Schwefelmoleküle noch complicirter zusammengesetzt sind, resp. dass der feste Schwefel aus complexen Atom-Gruppen sich aufbaut; eine verschieden grosse Anzahl solcher Atom-Gruppen im Molekül der einzelnen allotropen Modificationen des Schwefels würde dann auch das Auftreten derselben in einfacher Weise erklären.

Schwefelmilch, Lac sulfuris [Sulfur praecipitatum], eine andere Art *amorphen Schwefels* vor, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist und allmählich in rhombischen Schwefel übergeht; sie wird beim Ansäuern einer Lösung von Alkalipolysulfiden als feines weisses Pulver ausgefällt; cf. pag. 86.

An der Luft auf 260° erhitzt, verbrennt der Schwefel mit bläulicher Flamme zu gasförmigem und stechend riechendem Schwefeldioxyd, SO_2; *charakteristisch für freien Schwefel.* Zum *Nachweis des Schwefels* in seinen festen Verbindungen dient die sog. Hepar-Reaction«; cf. pag. 85, Anm. 1.

Gleich dem Sauerstoff vereinigt sich der Schwefel direct mit den meisten Elementen und bildet Verbindungen, die gewöhnlich den Sauerstoffverbindungen analog sind. Das dem Wasser, OH_2, entsprechende Hydrür, SH_2, der **Schwefelwasserstoff** kommt natürlich vor in vulcanischen Gasen und den sog. Schwefelwässern (pag. 50). Er entsteht bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, findet sich, neben Methylmercaptan (siehe org. Chemie), in den Darmgasen der Fleischfresser und im pathologischen Harn. Man erhält denselben beim Durchleiten von Wasserstoff durch siedenden Schwefel oder beim Erhitzen von Schwefel resp. Schwefelmetallen im Wasserstoffstrom und stellt ihn im Laboratorium dar durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen: $FeS + H_2SO_4 = SO_4Fe + SH_2$.[1]) Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges, nach faulen Eiern riechendes[2]) Gas, welches an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd, SO_2, verbrennt: $SH_2 + 3\,O = SO_2 + OH_2$; bei ungenügendem Luftzutritt wird Schwefel abgeschieden: $SH_2 + O = S + H_2O$. Durch 14 Atmosphären Druck oder Abkühlung auf —74° verdichtet er sich zu einer farblosen, bei —85° krystallin erstarrenden Flüssigkeit. Er ist 1.17 mal schwerer

[1]) Reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Grauspiessglanz mit concentrirter Salzsäure: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,SH_2$.

[2]) D. h. die faulen Eier verdanken ihren widerlichen Geruch dem Schwefelwasserstoff.

als Luft und löst sich (3 bis 4 Vol.) in Wasser (1 Vol.). Die Lösung, Schwefelwasserstoff-Wasser, Aqua hydrosulfurata, besitzt alle Eigenschaften des Gases. Beim Stehen trübt sie sich, indem Schwefel als feines weisses Pulver sich abscheidet: $SH_2 + O$ (der Luft) $= S + H_2O$. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist Schwefelwasserstoff ein Reductionsmittel.[1]) Auch die Halogene, Chlor, Brom, Jod zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Bildung der Halogenwasserstoffsäuren, z. B.: $SH_2 + 2J = 2JH + S$.[2]) Der Schwefelwasserstoff röthet blaues Lackmuspapier und hat daher saure Eigenschaften; die Sulfide der Metalle können demnach, ähnlich den Halogensalzen, als Salze der zweibasischen Schwefelwasserstoffsäure aufgefasst werden, cf. pag. 85. Anm. 2. Manche Schwermetalle oder deren Verbindungen, wie Kupfer, Silber, Bleiweiss, Wismutoxychlorid u. a., zerlegen Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb sich dieselben in einer Schwefelwasserstoff-haltigen Atmosphäre schwärzen, andere jedoch erst bei höherer Temperatur. Und, beim Einleiten in Metallsalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff gewisse Metalle als Sulfide, die einen aus saurer, die anderen aus alkalischer Lösung. Aus diesem Grunde findet Schwefelwasserstoff Verwendung als *Gruppenreagens*, cf. pag. 240, Anm. 3, und lässt sich *nachweisen* vermittelst »Blei(acetat)-Papier«, indem letzteres durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird. — Dem Wasserstoffsuperoxyd, O_2H_2, würde ein Wasserstoffsupersulfid, S_2H_2, entsprechen. Giesst man die Lösung von Alkalipolysulfiden in kalte concentrirte

---

[1]) Es werden Eisenoxydsalze reducirt zu Eisenoxydulsalzen: $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2ClH + S$, Chromsäure und Chromate zu Chromisalzen; z. B. in salzsaurer Lösung: I. $2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S$; II. $Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$, etc. In beiden Fällen findet ein Farbenumschlag statt, indem die vorher gelb-rothe Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel grün wird.

[2]) Diese Reaction bildet die Grundlage einer bequemen Darstellung von Jodwasserstoff resp. Bromwasserstoff und der Titration von Schwefelwasserstoffwasser, sowie löslicher Sulfide mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (Zusatz von CO_3NaH!).

Salzsäure,[1]) so scheidet sich ein schweres, gelbes, übelriechendes Oel ab, das wahrscheinlich aus *Wasserstoffpentasulfid*, S_5H_2, besteht.

Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über geschmolzenen Schwefel destillirt **Schwefelchlorür**, S_2Cl_2, das sich zu einer rothgelben Flüssigkeit[2]) von unangenehmem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch verdichtet; spec. Gew. 1.68, Siedep. 139°. Es löst leicht Schwefel auf und dient zum Vulcanisiren von Kautschuk.

Mit Sauerstoff geht der Schwefel vier Verbindungen ein: S_2O_3,[3]) SO_2, SO_3, S_2O_7.[4]) Die drei letzteren Oxyde besitzen die Eigenschaften von Säure-Anhydriden, indem sie durch Wasseraufnahme übergehen in die Säuren: $SO_3H_2 = SO_2 \cdot OH_2$, $SO_4H_2 = SO_3 \cdot OH_2$ und $S_2O_8H_2 = S_2O_7 \cdot OH_2$.[4]) Ausserdem existiren noch die Säuren SO_2H_2,[5]) $S_2O_3H_2$, und die *Polythionsäuren*:[6]) $S_2O_6H_2$, $S_3O_6H_2$, $S_4O_6H_2$, $S_5O_6H_2$, deren Anhydride nicht bekannt sind.

---

[1]) Und nicht umgekehrt, denn sonst erhält man Lac sulfuris neben Schwefelwasserstoff; cf. pag. 281.

[2]) Sättigt man Schwefelchlorür bei 0° mit Chlor, so entsteht *Schwefeldichlorid*, SCl_2, als dunkelrothe Flüssigkeit. Vollführt man die gleiche Operation bei — 32°, dann resultirt *Schwefeltetrachlorid*, SCl_4, das nur bei dieser Temperatur beständig ist.

[3]) Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, *Dithionoxyd*, erhält man beim Eintragen von Schwefelblumen in schmelzendes Schwefelsäureanhydrid, SO_3, als tief blau gefärbte Tröpfchen, die zu warzenförmigen Krystallaggregaten erstarren; der trockene Körper ist bläulich grün.

[4]) *Schwefelheptoxyd*, S_2O_7, bildet sich bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von hoher Spannung auf ein trockenes Gemisch gleicher Volumina Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Form öliger, unter 0° erstarrender Tropfen; Berthelot. Es ist aufzufassen als das Anhydrid der Ueberschwefelsäure, *Perschwefelsäure*, $S_2O_8H_2$, deren Salze entstehen bei der Einwirkung starker Basen auf das Heptoxyd oder bequemer durch Elektrolyse der Lösung von Sulfaten. Die freie Säure konnte noch nicht isolirt werden.

[5]) Eine wässerige Lösung von schwefliger Säure löst Zink ohne Wasserstoffentwickelung, wobei sich dieselbe gelb färbt. Diese Lösung, welche stark reducirend und bleichend wirkt, enthält *hydroschweflige Säure*, SO_2H_2; sie zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Schwefel.

[6]) Die Polythionsäuren (von θεῖον, Schwefel) *unterscheiden* sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryum-

Das **Schwefeldioxyd,** SO_2, Schwefligsäureanhydrid, welches in Vulcangasen vorkommt, entsteht beim Verbrennen von Schwefel; im Grossen gewinnt man es meist durch Rösten von Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), FeS_2; $2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$. Im Laboratorium stellt man Schwefeldioxyd gewöhnlich dar durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit concentrirter Schwefelsäure, cf. pag. 102, oder man zersetzt Calciumsulfit resp. primäres Natriumsulfit mit Säuren: $SO_3Ca + SO_4H_2 = SO_2 + OH_2 + SO_4Ca$ resp. $2\,SO_3NaH + SO_4H_2 = 2\,SO^2 + 2\,OH_2 + SO_4Na_2$. Als wasserlösliches Gas muss man Schwefeldioxyd über Quecksilber auffangen. Es ist farblos, besitzt einen erstickenden Geruch und das spec. Gew. 2.21. Durch Druck (2 Atm.) oder Kälte (-10^0) verdichtet sich das Schwefeldioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei -76^0 krystallin erstarrt; Siedep. -8^0. Es unterhält die Verbrennung organischer Substanzen nicht; eine brennende Kerze erlischt darin. Wasser von 0^0 löst 79.8 Vol. Schwefeldioxyd; die Lösung zeigt alle Eigenschaften des Gases. Feuchtes Schwefeldioxyd bleicht viele organische Farbstoffe[1]) (Blumen). Da Schwefeldioxyd leicht Sauerstoff aufnimmt: $SO_2 + O + OH_2 = SO_4H_2$, so ist es ein kräftiges Reductionsmittel; Chromate werden reducirt zu Chromisalzen, Permanganat zu Mangano-, Ferri- zu Ferrosalzen, Goldsalze zu Gold[2]) etc. Die wässerige Lösung des Schwefel-

---

salze. Das Manganoxydulsalz der *Dithionsäure*, $S_2O_6H_2$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension von Mangandioxyd in Wasser: $MnO_2 + 2\,SO_2 = S_2O_6Mn$. Die Alkalisalze der *Trithionsäure*, $S_3O_6H_2$, bilden sich beim Kochen von primären Sulfiten mit Schwefelblumen: $6\,SO_3KH + 2\,S = 2\,S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3\,H_2O$, und jene der *Tetrathionsäure*, $S_4O_6H_2$, bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfate: $2\,S_2O_3Na_2 + 2\,J = S_4O_6Na_2 + 2\,JNa$; cf. pag. 286, Anm. 2. Die *Pentathionsäure*, $S_5O_6H_2$, ist, neben Tetrathionsäure, vorhanden in der sog. Wackenroder'schen Flüssigkeit, die man erhält durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige schweflige Säure.

[1]) Daher dient das Schwefeldioxyd zum Bleichen von Seide, Wolle, Stroh, Papier etc.

[2]) I. $Cr_2O_7K_2 + 3\,SO_2 + 4\,SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,SO_3 + SO_4K_2 + 4\,H_2O$; II. $3\,SO_3 + 3\,H_2O = 3\,SO_4H_2$. — I. $2\,MnO_4K$

dioxyds wird von Chlor, Brom, Jod zu Schwefelsäure, SO_4H_2, oxydirt; z. B.: $SO_2 + 2\,OH_2 + 2\,J = SO_4H_2 + 2\,JH$.[1]) Andererseits gibt das Schwefeldioxyd seinen Sauerstoff verhältnissmässig leicht ab; nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) reducirt zu Schwefelwasserstoff: $SO_2 + 3\,H_2 = SH_2 + 2\,OH_2$;[2]) letzterer bewirkt eine Abscheidung von Schwefel: $SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,OH_2$.

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds enthält wahrscheinlich **schweflige Säure,** SO_3H_2, obwohl dieselbe nicht in freiem Zustande bekannt ist; beim Abkühlen der Lösung unter 0^0 entstehen krystallisirte Hydrate, wie $SO_3H_2 \cdot 8\,H_2O$, $SO_3H_2 \cdot 10$ resp. $14\,H_2O$. Die schweflige Säure liefert zwei Reihen von Salzen,

---

$+ 5\,SO_2 + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + 5\,SO_3 + SO_4K_2 + 3\,H_2O$; II. $5\,SO_3 + 5\,H_2O = 5\,SO_4H_2$. — I. $2\,FeCl_3 + H_2O + SO_2 = 2\,FeCl_2 + 2\,ClH + SO_3$; II. $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$. — I. $2\,AuCl_3 + 3\,H_2O + 3\,SO_2 = 2\,Au + 6\,ClH + 3\,SO_3$; II. $3\,SO_3 + 3\,H_2O = 3\,SO_4H_2$. — Braunstein und wässerige schweflige Säure gibt dithionsaures Manganoxydul, vgl. vorige Seite, Bleisuperoxyd dagegen Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$! Vgl. auch pag. 167, Anm. 1, Reduction von Sublimat.

[1]) Die Umsetzung von Jod und wässeriger schwefliger Säure ist nur vollständig bei grosser Verdünnung:

$$H_2O + SO_2 + O\begin{matrix}H + J\\ H + J\end{matrix} = SO_4H_2 + 2\,JH,$$

indem die Anwesenheit von viel Wasser die Bildung des Jodwasserstoffs begünstigt; Titration der schwefligen Säure mit $^1/_{10}$ N-Jodlösung (Zusatz von *CO_3NaH*: $2\,CO_3NaH + 2\,JH = 2\,JNa + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$; als Indicator dient Stärkelösung, welche durch freies Jod gebläut wird. Man kann auch mit $^1/_{100}$ N-Jodlösung titriren, aber ein Tropfen derselben bewirkt nur dann *sofort* Blaufärbung, wenn das Gesammtvolumen der zu titrirenden Flüssigkeit circa 50 ccm beträgt, da die Bildung der blauen Jodstärke von der Concentration abhängig ist.

[2]) Ebenso wirkt das Erwärmen mit wenig Zinnchlorür und Salzsäure, wobei gelbes Zinnsulfid abgeschieden wird: $SO_2 + 6\,HCl + 3\,SnCl_2 = SH_2 + 2\,OH_2 + 3\,SnCl_4$; $SnCl_4 + 2\,SH_2 = SnS_2 + 4\,ClH$; gibt man einen Tropfen Kupferlösung zu, dann entsteht schwarzes Schwefelkupfer: *Empfindliche Reaction auf Schwefeldioxyd.*

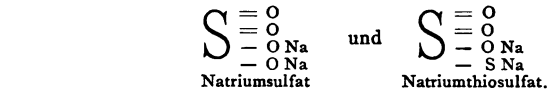
Sulfite: primäre, $\overset{I}{SO_3RH}$, und secundäre, $\overset{II}{SO_3R_2}$,[1]) welche durch Absättigen der Basen mit Schwefeldioxyd erhalten werden. Beim Ansäuern der Sulfitlösungen zerfällt die frei gewordene schweflige Säure, namentlich beim Erwärmen, sehr rasch in Wasser und Schwefeldioxyd: $SO_3H_2 = H_2O + SO_2$. Dieses ist *erkennbar* am Geruch und daran, dass es feuchtes Kaliumjodat-Stärkepapier zuerst bläut, dann aber wieder entfärbt: $2\,JO_3K + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = 2\,J + SO_4K_2 + 4\,SO_4H_2$, und, $2\,J + H_2O + SO_2 + OH_2 = 2\,JH + SO_4H_2$.

Dagegen gibt die Lösung der Hyposulfite oder Thiosulfate[2]) beim Ansäuern, ausser der Schwefeldioxydentwickelung, noch eine Abscheidung von Schwefel: z. B. $S_2O_3Na_2 + SO_4H_2 = SO_2 + S + OH_2 + SO_4Na_2$.

---

[1]) Die Sulfite leiten sich wahrscheinlich ab von der *unsymmetrischen schwefligen Säure*, $\overset{VI}{H\text{-}SO_3H}$, aber man kennt in der organischen Chemie auch Verbindungen der *symmetrischen Säure*, $\overset{IV}{HO\text{-}SO\text{-}OH}$, wie $SO(OC_2H_5)_2$. **Schwefligsaures Natrium**, $SO_3Na_2 \cdot 7H_2O$, *secundäres Sulfit*, cf. pag. 94, Anm. 1, verliert beim Erhitzen Krystallwasser ohne zu schmelzen; die stark erhitzte Masse besteht aus einem Gemenge von Sulfat und Schwefelnatrium: $4\,SO_3Na_2 = 3\,SO_4Na_2 + SNa_2$. Mit Chlorbaryum gibt seine Lösung einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Baryum, SO_3Ba, das in Säuren, selbst in schwefliger Säure [zu $(SO_3H)_2Ba$] löslich ist; *Unterschied von SO_4Ba!* Das *primäre Sulfit*, SO_3NaH, bildet leicht lösliche, kleine Prismen; seine wässerige Lösung — Bisulfit-Lösung — findet bei chemischen Arbeiten vielfach Verwendung.

[2]) Die unterschweflige Säure oder Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$, ist für sich nicht bekannt; ihre Salze können aufgefasst werden als Sulfate, in welchen ein »Hydroxyl-Sauerstoff« durch Schwefel vertreten ist:



Natriumsulfat und Natriumthiosulfat.

Das **Natriumthiosulfat**, $S_2O_3Na_2 \cdot 5\,H_2O$, cf. pag. 94, Anm. 1, schmilzt im Krystallwasser; stark erhitzt, hinterlässt es ein Gemisch von Sulfat und Natriumpentasulfid: $4\,S_2O_3Na_2 = 3\,SO_4Na_2 + S_5Na_2$. Chlor und Brom oxydiren das Thiosulfat zu Sulfat, dagegen wird es von Jod in tetrathionsaures Natrium, $S_4O_6Na_2$, verwandelt: $2\,S_2O_3Na_2 + 2\,J = S_4O_6Na_2 + 2\,JNa$;

Leitet man ein trockenes Gemenge von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff[1]) über schwach erhitzten Platinschwamm, cf. pag. 241, Anm. 1, oder Platinasbest, so entsteht **Schwefeltrioxyd,** SO_3, Schwefelsäureanhydrid. Gewöhnlich wird dasselbe dargestellt durch starkes Glühen von Natriumpyrosulfat (pag. 291): $S_2O_7Na_2 = SO_4Na_2 + SO_3$, oder bequemer durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure (pag. 292); die entweichenden Dämpfe verdichten sich beim Abkühlen unter 0° zu durchsichtigen Prismen; spec. Gew. 1.9, Schmelzp. 14.8°, Siedep. 46°.

Titration von freiem Jod mit $^1/_{10}$ *N-Thiosulfat* — »Jodimetrie«. Wegen der Eigenschaft, Chlor zu binden: $S_2O_3Na_2 + 8\,Cl + 5\,H_2O = SO_4Na_2 + SO_4H_2 + 8\,ClH$, findet das Natriumthiosulfat Verwendung, um Chlor aus den mit diesem Gas gebleichten Stoffen zu entfernen; »Antichlor«. Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag von Silberthiosulfat, $S_2O_3Ag_2$, der rasch die Farbe ändert und schliesslich schwarz (Ag_2S) wird: $S_2O_3Ag_2 + OH_2 = Ag_2S + SO_4H_2$; ähnlich verhalten sich andere Schwermetallsalze der Thioschwefelsäure. Silberthiosulfat, sowie Chlor-, Brom-, Jodsilber (und auch Calomel, Bleisulfat etc.) lösen sich in überschüssigem Natriumthiosulfat; z. B.: $AgJ + S_2O_3Na_2 = S_2O_3NaAg + JNa$, weshalb das Salz in der Photographie benützt wird. — Ferner bildet sich Natriumthiosulfat, neben Natriumpentasulfid, beim Auflösen von Schwefel in kochender Natronlauge: $12\,S + 6\,NaOH = S_2O_3Na_2 + 2\,S_5Na_2 + 3\,H_2O$. Und zwar ist das Verhältniss von Thiosulfat zu Sulfid derart, dass beim Ansäuern der gesammte Schwefel als Lac sulfuris wieder ausfällt:

I. $2\,S_5Na_2 + 2\,SO_4H_2 = S_8 + 2\,SH_2 + SO_4Na_2$
II. $S_2O_3Na_2 + SO_4H_2 = S + SO_2 + OH_2 + SO_4Na_2$
III. $2\,SH_2 + SO_2 = S_3 + 2\,OH_2$

12 S.

Die Hepar, welche durch Schmelzen von Schwefel mit Soda oder Potasche dargestellt wurde, cf. pag. 86, enthält aber ausser Alkalipentasulfid und Alkalithiosulfat noch Alkalisulfat, da ja die Alkalithiosulfate beim Schmelzen sich umsetzen nach der Gleichung: $4\,S_2O_3R_2 = S_5R_2 + 3\,SO_4R_2$.

[1]) Ein derartiges Gemenge von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff erhält man nach Winkler durch Zersetzen von Schwefelsäure in rothglühenden Retorten: $SO_4H_2 = SO_2 + O + OH_2$, wobei man die Wasserdämpfe durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt. Man führt das Gemenge von $SO_2 + O$ vermittelst Platinasbest in SO_3 über, welches weiterhin in concentrirte Schwefelsäure eingeleitet wird: Technische Gewinnung von Schwefeltrioxyd und von krystallisirter Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$; cf. pag. 292.

Geringe Mengen von Feuchtigkeit verwandeln es in eine asbestartige, seidenglänzende Masse vom Schmelzp. 50°.

Schwefeltrioxyd raucht an der Luft stark; in Wasser löst es sich unter Zischen zu **Schwefelsäure,** SO_4H_2. Letztere bildet sich auch bei der langsamen Oxydation von schwefliger Säure an der Luft: $3\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,SO_4H_2 + S$, ferner durch Oxydation von Schwefel mit Salpetersäure: $S + 2\,NO_3H = SO_4H_2 + 2\,NO$. In freiem Zustande findet sich die Schwefelsäure in den Gewässern vulcanischer Gegenden, dann in dem Speicheldrüsensekret gewisser Mollusken, ferner ziemlich verbreitet in Form von Sulfaten, wie Gyps, Schwerspath, Cölestin etc. Ausserdem enthalten die Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenkörpers stets Sulfate, namentlich Alkalisulfate. Die technische Gewinnung der Schwefelsäure geschieht jetzt[1]) fast ausschliesslich nach dem Bleikammerprocess.[2]) In den

---

[1]) Früher wurde die Schwefelsäure durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol gewonnen; cf. pag. 292.

[2]) Eine Anlage zur Fabrication von Schwefelsäure besteht im Wesentlichen aus 5 Theilen und zwar aus einem Ofen (I.), in welchem durch Verbrennen von Schwefel resp. Rösten der Kiese Schwefeldioxyd erzeugt wird. Letzteres Gas durchströmt zunächst die Flugstaubkammern (II.), in denen sich Staub, arsenige Säure, selenige Säure u. s. f., absetzen. Dann gelangt das immer noch sehr heisse Schwefeldioxyd in den Glover-Thurm (III.), der aus Bleiplatten, sowie feuerfesten Steinen hergestellt und mit Stücken von Feuerstein resp. Coke angefüllt ist; über das Füllmaterial träufelt langsam *nitrose Säure*, (siehe weiter unten) herab; derselben strömen die heissen Schwefeldioxyddämpfe entgegen: Dadurch werden der nitrosen Säure die Stickoxyde entzogen und mit dem Schwefeldioxyd in die Bleikammern (IV.) übergeführt; zugleich verdampft hierbei aus der herabfliessenden Säure Wasser, so dass der Glover-Thurm nicht allein zum Denitriren der nitrosen Säure, sondern auch zum Concentriren derselben dient. Die Bleikammern, gewöhnlich 5 an der Zahl, sind aus Bleiplatten construirt, die ohne Loth mit dem Knallgasgebläse aneinandergefügt werden. In den Bleikammern geht nun die eigentliche Oxydation der schwefligen Säure mit Hülfe von Salpetersäure, Stickoxyden, Luft und Wasserdampf vor sich. Die aus der letzten Bleikammer entweichenden Gase passiren, ehe sie in den Kamin gelangen, der den Luftzug durch das ganze System unterhält, noch den Gay-Lussac-Thurm (V.), um Verluste an Stickoxyden möglichst zu vermeiden. Ueber das Füllmaterial (Coke) dieses Thurmes rieselt beständig starke Schwefelsäure (spec. Gew.

»Bleikammern« wird Schwefeldioxyd, das man durch Verbrennen von Schwefel, meist aber durch Rösten von Eisenkies, Kupferkies etc. darstellt, vermittelst Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt: $3\,SO_2 + 2\,NO_3H + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO$. Da aber zugleich in die »Bleikammern« Luft und Wasserdampf eingeblasen werden, so nimmt das Stickoxyd, NO, Sauerstoff auf: $NO + O = NO_2$, und das entstandene Stickstoffperoxyd, NO_2, verwandelt mit Hülfe des Wasserdampfes eine erneute Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure: $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_4H_2 + NO$.[1]) Indem sich nun aus *NO* wieder *NO*$_2$ bildet, welches letztere neue Mengen von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln vermag, genügt also theoretisch eine kleine Menge Salpetersäure zur Herstellung einer unbeschränkten Menge von Schwefelsäure. Die auf dem Boden der »Bleikammern« sich ansammelnde Schwefelsäure, die »Kammersäure«, hat das spec. Gew. 1.5 (50° Beaumé) mit 60 Proc. SO_4H_2. Zunächst wird dieselbe in Bleipfannen bis zum spec. Gew. 1.75 (60° B. mit ca. 80 Proc. SO_4H_2) concentrirt: »Pfannensäure«; da eine stärkere Säure das Blei beim Kochen rasch angreift, bewirkt man die weitere Concentration bis zum spec. Gew. 1.837 (65.5° B.) in Glas-

---

1.75) herab, welche alle Stickoxyde aufnimmt: *Nitrose Säure.* Letztere kommt dann in den Glover-Thurm, wo sie von den gelösten Stickoxyden befreit und zugleich concentrirt wird.

Die nitrose Säure enthält die Stickoxyde in Form von *Nitrosylschwefelsäure*, $SO_2(OH)(O\text{-}NO)$, Nitrosulfonsäure aufgelöst. Diese Säure bildet weisse Krystalle, welche auch beim Bleikammerprocess entstehen, wenn nicht genügend Wasserdampf in die Kammern eingeleitet wird: »Bleikammerkrystalle«. Wasser zerlegt dieselben in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs.

[1]) Letzteren Vorgang kann man sich auch derart vorstellen, dass NO_2 mit Wasser sich umsetzt: $3\,NO_2 + H_2O = 2\,NO_3H + NO$, und die gebildete Salpetersäure neuerdings SO_2 oxydirt, u. s. f. — Nach Lunge beruht der Bleikammerprocess auf einer intermediären Bildung der *Nitrosylschwefelsäure*: $2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(O\text{-}NO)$; letztere wird sofort durch Wasser zersetzt: $2\,SO_2(OH)(O\text{-}NO) + H_2O = 2\,SO_4H_2 + N_2O_3$, u. s. w. — Nach Raschig dagegen vereinigen sich in der Bleikammer SO_2, N_2O_3 und H_2O zu *Dihydroxylaminsulfosäure*, $(HO)_2N\text{-}SO_3H$, welche von NO_2H weiter zerlegt wird: $(HO)_2N\text{-}SO_3H + NO_2H = SO_4H_2 + 2\,NO + H_2O$; ferner ist: $2\,NO + O + H_2O = 2\,NO_2H$, u. s. f.

oder Platingefässen. Die so gewonnene rohe oder englische Schwefelsäure [Acidum sulfuricum crudum], auch Vitriolöl genannt, enthält noch ca. 8 Proc. Wasser, geringe Mengen von Blei und Arsen. Bei der Destillation der rohen Schwefelsäure geht anfangs wässerige Säure über; sobald die Temperatur auf 330° gestiegen, destillirt fast reine Schwefelsäure [Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. pur. s. rectificat.], mit einem Gehalt von 98.5 Proc. SO_4H_2 und dem spec. Gew. 1.84. Die officinelle verdünnte Schwefelsäure [Acidum sulfuricum dilutum] wird bereitet aus 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure, eine dickliche, ölartige Flüssigkeit, zieht energisch Wasser an, wesshalb sie zum Trocknen von Gasen und bei Exsiccatoren Verwendung findet. Mit Wasser mischt sie sich unter bedeutender Wärmeentwickelung[1]); daher ist es rathsam, stets die Säure in dünnem Strahl zum Wasser zu giessen, und nicht umgekehrt! In Folge dieser grossen Affinität zu Wasser wirkt concentrirte Schwefelsäure auf organische Substanzen öfters wasserentziehend; dieselbe schwärzt daher durch Verkohlung Papier, Holz, Zucker etc., entwickelt aus Oxalsäure Kohlenoxyd, CO, (cf. pag. 195), aus Alkohol Aethylen, C_2H_4 (cf. organ. Chemie) u. s. f. Durch Abkühlen auf —35° erstarrt die concentrirte Säure zu weissen Krystallen von wasserfreier Schwefelsäure; spec. Gew. 1.837, Schmelzp. 10.5°. Wird letztere erhitzt, dann entweichen schon bei 40° weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und bei 330° destillirt wieder die Säure mit 98.5 Proc. SO_4H_2. Beim Ueberleiten von Schwefelsäuredämpfen über erhitzte Ziegelsteine erleidet die Säure eine vollständige Dissociation: $SO_4H_2 = SO_2 + O + OH_2$; cf. pag. 274 und pag. 287, Anm. 1. Auf der gleichen Zersetzung beruht die Einwirkung von

---

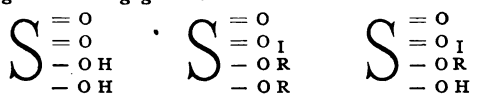
[1]) Hierbei tritt zugleich Contraction ein; das Maximum der Contraction entspricht der Bildung des Hydrates, $SO_4H_2 \cdot 2\,H_2O$. Ausserdem existirt noch das Hydrat, $SO_4H_2 \cdot H_2O$, farblose Prismen vom Schmelzp. 8.5°.

heisser concentrirter Schwefelsäure auf Metalle[1]) und Metalloïde; cf. pag. 102, Anm. 2. Die Metalle gehen hierbei in Lösung als schwefelsaure Salze, *Sulfate*; diese bilden sich auch beim Lösen mancher Metalle in verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff; cf. pag. 41, Anm. 1. Ferner treibt die Schwefelsäure, als starke Säure, die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen aus, wobei ebenfalls *Sulfate* hinterbleiben. Einige Sulfate, wie Kupfer-, Eisen-, Silbersulfat, erhält man technisch durch vorsichtiges Rösten der entsprechenden Sulfide. Da die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, so gibt sie auch zwei Reihen von Salzen, und zwar normale, *secundäre Sulfate*, SO_4R_2, und saure, *primäre Sulfate*, SO_4RH[2]). Die secundären Alkalisulfate, wie SO_4K_2 resp. SO_4Na_2, schmelzen beim Erhitzen ohne Zersetzung[3]), während die primären Alkalisulfate, SO_4KH resp. SO_4NaH, bei höherer Temperatur zunächst *Pyrosulfate*, $S_2O_7K_2$ resp. $S_2O_7Na_2$, liefern, die dann bei starkem Glühen in secundäre Sulfate und Schwefeltrioxyd gespalten werden; cf. pag. 85. Die meisten Sulfate sind wasserlöslich und gut krystallisirend; sehr schwer löst sich Calciumsulfat, noch schwieriger Strontium- und Bleisulfat, wogegen Baryumsulfat ganz unlöslich ist, weshalb Chlorbaryum als *Reagens auf Schwefelsäure* benützt wird; cf. pag. 142, Anm. 3.

Den Pyrosulfaten entspricht die *Pyroschwefelsäure*, $S_2O_7H_2$, Dischwefelsäure, welche enthalten ist in der

---

[1]) Gold, Platin und einige andere Metalle werden von Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen.

[2]) 

Säure. Secundäres Salz. Primäres Salz.

[3]) Feuerbeständig sind noch die secundären Sulfate der alkalischen Erden, des Magnesiums und des Bleis. Die Sulfate der übrigen Metalle zerfallen beim Glühen mehr oder weniger leicht; einige, wie Nickelsulfat, geben die letzten Spuren von Schwefelsäure erst bei Weissgluth ab, indem reines Oxyd hinterbleibt.

rauchenden Schwefelsäure, dem sog. Nordhäuser Vitriolöl, Acidum sulfuricum fumans. Dasselbe wird technisch dargestellt durch Glühen von geröstetem Eisenvitriol;[1]) es bildet eine dicke, ölartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.85 bis 1.9. Durch Abkühlen scheiden sich grosse, farblose Krystalle der Pyroschwefelsäure vom Schmelzp. 35° aus. Diese zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd: $S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3$, weshalb man umgekehrt die Säure auch gewinnen kann durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure; cf. pag. 287, Anm. 1.

Element mit niedrigstem Atom-Gewicht in den paaren Reihen der VI. Gruppe ist das

Chrom.

Cr = 52.2.

Das Chrom[2]) findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein, $Cr_2O_4Fe = Cr_2O_3 \cdot FeO$, besonders am Ural, seltener als Rothbleierz, CrO_4Pb. Durch heftiges Glühen von Chromoxyd mit Kohle erhält man metallisches Chrom[3]), ein graues, krystallines, glänzendes Pulver vom spec. Gew. 6.8. Es ritzt Glas, schmilzt äusserst schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nur langsam, wird von Salpetersäure nicht angegriffen, löst sich aber unter Wasserstoffentwickelung in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

---

[1]) Beim Rösten wird der Eisenvitriol, $SO_4Fe \cdot 7\,H_2O$, zunächst wasserfrei und geht dann in basisches Ferrisulfat, $(SO_4):Fe-O-Fe:(SO_4)$, über. Letzteres zerfällt bei Weissgluth: $(SO_4):Fe-O-Fe:(SO_4) = Fe_2O_3 + 2\,SO_3$, und das entweichende Schwefeltrioxyd, SO_3, wird in wenig Wasser aufgefangen. Das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd bildet ein feines rothes Pulver und dient unter den Namen Colcothar, Caput mortuum, Englischroth, Polirroth, als Farbe und zum Poliren.

[2]) Die Verbindungen des Chroms sind meist lebhaft gefärbt, weshalb das Element den Namen »Chrom« (von χρῶμα, Farbe) erhielt.

[3]) Bequemer wird metallisches Chrom dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Chromchlorid und Chloralkalien mit Zink unter Luftabschluss. Aus dem Regulus löst man das Zink mit Salpetersäure, wodurch das reducirte Chrom hinterbleibt.

Wird fein gepulverter Chromeisenstein mit Potasche und Salpeter geschmolzen[1]), dann geht beim Auslaugen mit Wasser **gelbes chromsaures Kalium,** CrO_4K_2, normales *Kaliumchromat* in Lösung, welches beim Abdampfen in rhombischen dem Kaliumsulfat und -manganat isomorphen Pyramiden krystallisirt. Durch Ansäuern wird die gelbe Lösung des normalen Chromates roth[2]), und es krystallisirt jetzt das trikline **rothe chromsaure Kalium,** $Cr_2O_7K_2$, *Kaliumdichromat,* doppelt chromsaures Kalium [Kalium dichromicum][3]), welches in seiner Zusammensetzung dem Pyrosulfat, $S_2O_7K_2$, entspricht.[4]) Kaliumdichromat schmilzt ohne Zersetzung; bei hoher Temperatur zerfällt es jedoch in Sauerstoff, Chromoxyd und Kaliumchromat: $2\,Cr_2O_7K_2 = O_3 + Cr_2O_3 + 2\,CrO_4K_2$[5]).

---

[1]) $Cr_2O_3 + O_3$ (aus dem Salpeter!) $+ 2\,K_2CO_3 = 2\,CrO_4K_2 + 2\,CO_2$. — Die Schmelze mit Potasche (Soda) und Salpeter dient nicht allein zum *Nachweis des Chroms* — gelbe Schmelze auf dem Platinblech!, sondern sie ist auch zugleich eine qualitative und quantitative Trennung des Chroms von Eisen resp. Aluminium.

[2]) Umgekehrt wird die rothe Lösung des Dichromates auf Zusatz von Alkalien wieder gelb, indem normale Chromate gebildet werden; z. B.: $Cr_2O_7K_2 + 2\,KOH = 2\,CrO_4K_2 + H_2O$.

[3]) Technisch stellt man das Kaliumdichromat dar aus dem Natriumdichromat, $Cr_2O_7Na_2 \cdot 2\,H_2O$, welches letztere das Ausgangsmaterial für alle anderen Chrompräparate bildet: $Cr_2O_7Na_2 + 2\,ClK = Cr_2O_7K_2 + 2\,ClNa$. Das Natriumdichromat selbst gewinnt man durch starkes Glühen von Chromeisenstein mit Soda und Kalk: $2\,Cr_2O_4Fe + 4\,CO_3Na_2 + 4\,CaO + 7\,O$ (aus der Luft!) $= 4\,CrO_4Na_2 + 4\,CO_3Ca + Fe_2O_3$. Der Schmelze entzieht Wasser das normale Chromat, CrO_4Na_2, dessen Lösung eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt wird; es scheidet sich zuerst wasserfreies Natriumsulfat ab, dann beim Erkalten das Natriumdichromat.

[4]) Das primäre Chromat, CrO_4KH, ist nicht existenzfähig, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in Dichromat (Pyrochromat) über: $2\,CrO_4KH = Cr_2O_7K_2 + OH_2$, eine Umsetzung, die das primäre Sulfat erst bei 200° erleidet; cf. pag. 85.

[5]) Dieser Zerfall des Dichromats beruht darauf, dass Chromsäure beim Erhitzen zersetzt wird: $2\,CrO_3 = O_3 + Cr_2O_3$, wogegen Kaliumchromat feuerbeständig ist, und Kaliumdichromat ist ja, $CrO_3 \cdot K_2O \cdot CrO_3 = Cr_2O_7K_2$; also:

$$CrO_3 \cdot K_2O \cdot CrO_3 + CrO_3 \cdot K_2O \cdot CrO_3 = 2\,CrO_4K_2 + Cr_2O_3 + O_3.$$

Beim Eingiessen einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in das anderthalbfache Vol. concentrirter Schwefelsäure scheiden sich nach und nach rothe rhombische Nadeln von **Chromtrioxyd**, CrO_3, Chromsäureanhydrid [Acidum chromicum] ab: $Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 = 2CrO_3 + SO_4K_2 + H_2O$. In Wasser ist Chromtrioxyd sehr leicht löslich; die concentrirte dunkelgelbrothe Lösung[1]) zerstört organische Substanzen (Papier), wie starke Schwefelsäure. Die Krystalle des Chromtrioxydes werden beim Erhitzen schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250°: $2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$.[2]) Daher entwickelt auch Kaliumdichromat beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Chromalaun: $Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = 3O + Cr_2(SO_4)_3 \cdot SO_4K_2 + 4H_2O$.[3]) Beim Kochen mit Salzsäure wird der Sauerstoff nicht in Freiheit gesetzt, sondern es entweicht Chlor: $6ClH + 3O = 6Cl + 3H_2O$.[4]) Andererseits liefert gepulvertes

---

[1]) In der wässerigen Lösung ist sehr wahrscheinlich Chromsäure, CrO_4H_2, enthalten; aber diese zerfällt, ähnlich der Kohlensäure, auch beim Freiwerden aus ihren Salzen stets in ihr Anhydrid und Wasser: $CrO_4H_2 = CrO_3 + OH_2$!

[2]) Wenn Chromtrioxyd mit oxydablen Substanzen in Berührung kommt, gibt es diesen Sauerstoff leicht ab. Werden z. B. Krystalle von Chromtrioxyd mit absolutem Alkohol übergossen, so verbrennt der Alkohol unter Verpuffen, während grünes Chromoxyd zurückbleibt.

[3]) Darstellung von sehr reinem Sauerstoff! — Das Gemisch von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure (›Chromsäuregemisch‹) wird in der organischen Chemie als energisches Oxydationsmittel benützt — Selbstverständlich verhalten sich Chromsäure und Kaliumchromat analog: $2CrO_3 + 3SO_4H_2 = O_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, und, $2CrO_4K_2 + 5SO_4H_2 = O_3 + Cr_2(SO_4)_3 \cdot SO_4K_2 + SO_4K_2 + 5H_2O$.

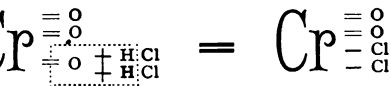
[4]) Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $Cr_2O_7K_2 + 14ClH = 6Cl + 2CrCl_3 + 2ClK + 7H_2O$. Aehnlich reagiren Chromsäure, sowie Kaliumchromat: $2CrO_3 + 12ClH = 6Cl + 2CrCl_3 + 6H_2O$, und, $2CrO_4K_2 + 16ClH = 6Cl + 2CrCl_3 + 4ClK + 8H_2O$. Sind leicht oxydable Substanzen, wie JH, Jodwasserstoff zugegen, dann vollziehen sich diese Umsetzungen in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem das ausgeschiedene Chlor sofort die aequivalente Menge Jod frei macht: $6Cl + 6JH = 6J + 6ClH$. Volhard verwendet daher chemisch reines und trockenes Kaliumdichromat in $^1/_{60}$-Normallösung — $^1/_{60}$ Mol. $Cr_2O_7K_2$ ist aequivalent

Kaliumdichromat, wenn man es mit festem Chlornatrium und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, braunrothe Dämpfe von *Chromylchlorid*, Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2.[1])

Die Alkalichromate erzeugen in Baryumsalzlösungen einen blassgelben Niederschlag von *Baryumchromat*, CrO_4Ba, in der Lösung von Bleisalzen gelbes *Bleichromat*, CrO_4Pb, »Chromgelb«, in jener von Mercurosalzen purpurrothes *Mercurochromat*, CrO_4Hg_2 und in Silbersalzlösungen dunkelrothes *Silber-*

$^1/_{10}$ At. $\mathcal{J}$ — als Urtitersubstanz der Jodimetrie: Lässt man z. B. 10 ccm der $^1/_{60}$ Normal-$Cr_2O_7K_2$-Lösung einfliessen in, mit genügend Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, so wird genau soviel Jod frei, als in 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung enthalten ist. Damit wird nun die $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung eingestellt: $2J + 2S_2O_3Na_2 = 2JNa + S_4O_6Na_2$, und mit der letzteren hierauf die $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung; die Thiosulfatlösung enthält $^1/_{10}$ Mol. $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$, die Jodlösung $^1/_{10}$ At. Jod, sowie 20 g Jodkalium (um das Jod in Lösung zu bringen!) zu 1 Liter gelöst. Das nöthige Kaliumdichromat wird durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, und dann ein Tiegel, der die getrockneten Krystalle enthält, in geschmolzenem Dichromat längere Zeit erhitzt, wodurch ohne Gefahr einer Zersetzung die letzten Spuren Wasser aus dem umkrystallisirten Salze entfernt werden können.

[1]) Denn: I. $Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 = 2\,CrO_3 + SO_4K_2 + H_2O$; II. $2\,ClNa + SO_4H_2 = 2\,ClH + SO_4Na_2$, und

III. 

Chromylchlorid.

Die Schwefelsäure wirkt hierbei zugleich als wasserentziehendes Mittel. Chromylchlorid ist eine blutrothe, bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 116 bis 118°. Mit Wasser zersetzt es sich momentan: $CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2\,ClH$! Die Bildung des Chromylchlorids findet Anwendung zum *Nachweis von Chlor, neben Brom und Jod;* etwa vorhandenes Jod wird entfernt durch Kochen mit Eisenammoniakalaun, wobei Jod als solches entweicht, oder mit Schwefligsäure und Kupfervitriol, cf. pag. 105, Anm. 2. Die zur Trockniss verdampfte Flüssigkeit wird nun mit Dichromat zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt; das übergehende Chromylchlorid leitet man in Natronlauge: $CrO_2Cl_2 + 4\,NaOH = CrO_4Na_2 + 2\,ClNa + 2\,H_2O$, und weist das Chlor nach in Form von gelbem chromsaurem Blei, CrO_4Pb, indem man nach dem Ansäuern mit Essigsäure Bleiacetat hinzufügt.

chromat, CrO_4Ag_2[1]): *Nachweis der Chromsäure und der Chromate.*

Der angesäuerten Lösung der Chromate wird durch reducirende Substanzen, wie Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff, viele organische Körper[2]) Sauerstoff entzogen, wobei die Lösung ihre Farbe von gelbroth in grün — Farbe der Chromisalze — umändert.

Die Chromisalze, CrX_3, leiten sich ab vom **Chromoxyd,** Cr_2O_3, *Chromioxyd,* welches man erhält durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat mit Schwefel oder Salmiak.[3]) Beim Auslaugen des Glührückstandes hinterbleibt es als grünes, amorphes Pulver, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist.[4]) *Chromihydroxyd,* $Cr(OH_3)$, fällt aus Chromisalzlösungen durch Alkalien oder Ammoniak[5]) in Form eines graugrünen

---

[1]) Baryumchromat ist leicht löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure; Bleichromat löst sich in verdünnter Salpetersäure schwer, leicht in Alkalilaugen — mit Ammoniak erwärmt, liefert es ›Chromroth‹, $CrO_4Pb \cdot Pb(OH)_2$ resp. $CrO_4Pb \cdot PbO$; Mercurochromat ist unlöslich in Salpetersäure und hinterlässt beim Glühen Chromoxyd: $2\,CrO_4Hg_2 = Cr_2O_3 + Hg_4 + O_5$ (Quantitative Bestimmung der Chromsäure); Silberchromat löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak.

[2]) Z. B.: $Cr_2O_7K_2 + 2\,ClH = 2\,CrO_3 + 2\,ClK + H_2O$ und $2\,CrO_3 + 3\,SO_2 + 6\,ClH = 3\,SO_4H_2 + 2\,CrCl_3$; ferner $2\,CrO_3 + 3\,H_2S + 6\,ClH = 3\,S + 2\,CrCl_3 + 6\,H_2O$; $2\,CrO_3 + 3\,C_2O_4H_2$ (Oxalsäure) $+ 6\,ClH = 6\,CO_2 + 2\,CrCl_3 + 6\,H_2O$.

[3]) $CrO_3 \cdot K_2O \cdot O_3Cr + S = Cr_2O_3 + SO_4K_2$;

$\left.\begin{matrix}CrO_3\\CrO_3\end{matrix}\right\}K_2 + \begin{matrix}O\\H\,NH_3\,Cl\\H\,NH_3\,Cl\end{matrix} = Cr_2O_3 + O_3 + 2\,ClK + 2\,NH_3 + OH_2$

und $O_3 + 2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2O$; cf. pag. 231, Anm. 1.

[4]) Das stark geglühte Chromoxyd — cf. pag. 178 — lässt sich in lösliche Formen überführen durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat oder mit Soda und Salpeter; im ersteren Fall bildet sich Chromalaun, im letzteren Alkalichromat.

[5]) Aus Chromisalzen wird Chromihydroxyd noch abgeschieden durch Alkalicarbonate, durch geschlämmtes Baryumcarbonat und durch Schwefelammon: *Nachweis des Chroms!* Dabei ist zu bemerken, dass sich Weinsäure gegen Chromisalze ebenso verhält, wie gegen Aluminiumsalze; cf. pag. 183 f.

voluminösen Niederschlags; in Alkalilaugen löst sich derselbe mit smaragdgrüner Farbe zu *Alkalichromiten*, $Cr(OK)_3$ resp. $Cr(ONa)_3$[1]); *charakteristisch für Chrom.* Demnach ist das Chromhydroxyd, analog dem Aluminiumhydroxyd, eine nur schwache Base; in Folge dessen reagirt die Lösung der Chromisalze sauer. Die krystallisirten Chromisalze besitzen meist eine violette Farbe, welche Färbung auch deren kalt bereitete Auflösung zeigt; beim Kochen nehmen jedoch die Lösungen eine grüne Farbe an; letztere geht erst nach längerer Zeit und in der Kälte wieder in Violett über.[2])

Die grüne Lösung von *Chromichlorid*, $CrCl_3$, wird durch Reduction mit Zink blau; die blaue Lösung enthält *Chromochlorid*, $CrCl_2$[3]).

Eine mit Schwefelsäure versetzte Chromatlösung nimmt beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd eine schön dunkelblaue Farbe an, die auf Zusatz von Aether in diesen übergeht; *empfindliche Reaction auf Chromsäure;* cf. pag. 63.

---

[1]) Im Allgemeinen zeigt die Chromitlösung ein ähnliches Verhalten, wie die Lösung der Aluminate; cf. pag. 179. Aber die Chromitlösung wird durch Kochen zersetzt: $Cr(OK)_3 + 3\,H\text{-}OH = Cr(OH)_3 + 3\,KOH$, und kann durch Bromwasser leicht zu Chromat oxydirt werden: $2\,Cr(ONa)_3 + 3\,BrONa + H_2O = 2\,CrO_4Na_2 + 3\,BrNa + 2\,NaOH$. Die Chromatlösung erleidet beim Kochen mit Salmiak keine Zersetzung, während hierbei aus der Aluminatlösung $Al(OH)_3$ ausfällt: *Trennung des Cr vom Al.* Enthält die Flüssigkeit noch überschüssiges *Hypobromit*, BrONa, so entweicht beim Kochen neben Ammoniak auch Stickstoff, denn: $2\,NH_3 + 3\,BrONa = N_2 + 3\,BrNa + 3\,H_2O$!

[2]) Z. B. die dunkelvioletten Octaëder des **Chromalauns**, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot SO_4K_2 \cdot 24\,H_2O$, lösen sich in Wasser mit violetter Farbe; bei 80° schlägt die Farbe in Grün um und beim Verdampfen resultirt eine amorphe grüne Masse. Diese Thatsache wird erklärt durch die Annahme zweier Modificationen von Chromisalzen; nach Krüger u. A. enthalten jedoch die grünen Lösungen keine normalen Salze, sondern Gemische von basischen und sauren Salzen.

[3]) Chromochlorid (Chromchlorür) wird dargestellt durch Erhitzen von Chromichlorid im Wasserstoffstrom. Es ist ein weisses Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; es nimmt begierig Sauerstoff auf, weshalb es benützt wird, um aus Gasen die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Alkalien fällen aus seiner Lösung gelbes *Chromohydroxyd*, $Cr(OH)_2$, welches beim Kochen zerfällt: $2\,Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2 + H_2O$.

Alle Chromverbindungen geben mit Phosphorsalz oder Borax eine grüne Perle; *Probe auf Cr.*

Die VII. Gruppe umfasst die Elemente:

2. Fluor.
3. Chlor.
4. Mangan.
5. Brom.
7. Jod.[1])

Auch in dieser Gruppe ist das typische Element, das Fluor, sowie die Elemente der unpaaren Reihen, das Chlor, Brom, Jod nur metalloïd. Mit Wasserstoff vereinigen sich dieselben zu den flüchtigen Hydrüren, *FlH, ClH, BrH, JH.* Fluor geht mit Sauerstoff keine Verbindung ein; den höchsten Oxyden von Chlor, Brom, Jod, welche übrigens für sich nicht bekannt sind, entsprechen die Säuren ClO_4H, BrO_4H und JO_4H. In gleicher Weise liefert das den Schwermetallen zugehörende Mangan, der alleinige Repräsentant der paaren Reihen, die Säure MnO_4H, deren Anhydrid, das *Manganheptoxyd,* Mn_2O_7, sich jedoch darstellen lässt; mit Wasserstoff verbindet sich Mangan nicht; cf. pag. 30. Das Fluor zeigt wieder als typisches Element vielfach Analogien mit den drei Elementen der unpaaren Reihen; cf. pag. 27.

Fluor.

Fl = 19.0.

Das Fluor findet sich hauptsächlich als Flussspath, $CaFl_2$, ferner als Kryolith, $AlFl_3 \cdot 3\,FlNa$; spurenweise kommt es vor im Meerwasser und einigen Mineralquellen; dann wurde es nachgewiesen im Schmelz der Zähne, in den Knochen, im Blut, Gehirn, in der Milch und in verschiedenen Pflanzen. Fluor besitzt eine

[1]) Vgl. pag. 37, Anm. 1.

so starke Affinität zu fast allen Elementen, dass es trotz mannigfacher Versuche erst 1886 isolirt werden konnte. In diesem Jahre erhielt es Moissan durch Elektrolyse von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur als schwach gelbgrünes Gas.[1]) Schon im Dunkeln verbindet sich das Fluor mit Wasserstoff; daher entzünden sich viele organische Körper, wie Alkohol, Aether, Terpentin u. a. im Fluorgas. Jod, Schwefel, Silicium und einige Metalle verbrennen in ihm. Wasser wird zersetzt unter Bildung von Flusssäure und ozonisirtem Sauerstoff. Aus Chloriden, Bromiden und Jodiden macht Fluor die respectiven Elemente frei.

Seine wichtigste Verbindung, der **Fluorwasserstoff**, FlH, wird dargestellt durch Erhitzen von Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure in einer Blei- oder Platinretorte, da Glasgefässe zu sehr angegriffen werden: $CaFl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + 2\,FlH$.[2]) Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 19° und dem spec. Gew. 0.98 (12°). Zur Verflüssigung des gasförmigen Fluorwasserstoffes ist aber eine Abkühlung auf — 20° nothwendig[3]); bei — 102.5° wird er fest. Auch seine concentrirte wässrige Lösung, welche »Flusssäure« genannt wird, raucht an der Luft stark; beim Erhitzen derselben entweicht Fluorwasserstoff und bei 120° destillirt eine Flusssäure vom spec. Gew. 1.15 mit 36 Proc. FlH. Die flüssige, ebenso wie die gasförmige Säure sind giftig, wirken äusserst ätzend, erzeugen auf der Haut schmerzhafte Wunden und Geschwüre. Mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin[4]) löst Flusssäure alle Metalle zu *Fluoriden*[5]);

---

[1]) Moissan's Apparat bestand aus einem Platinrohr mit Flussspathverschlüssen; die Anode war aus Platin-Iridium hergestellt.

[2]) Wasserfreien Fluorwasserstoff erhält man durch Erhitzen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium: $HFl:FlK = FlK + FlH$.

[3]) Es hängt dies damit zusammen, dass bei niederer Temperatur das Molekül des Fluorwasserstoffs gleich $2\,FlH = HFl:FlH$ ist!

[4]) Flusssäure wird daher in Flaschen aus Blei, Platin oder Kautschuk aufbewahrt.

[5]) Die Fluormetalle oder Fluoride stellt man dar durch Einwirkung von Flusssäure auf Oxyde, Hydroxyde oder Carbo-

Borsäure und Kieselsäure verwandelt sie in die flüchtigen Fluoride, BFl_3 resp. $SiFl_4$. Auf letzterer Thatsache beruht das »Aetzen des Glases« und das »Aufschliessen der Silicate« vermittelst Flusssäure; cf. pag. 206.

Die Flusssäure lässt sich daran *erkennen,* dass sie Glas anätzt[1]) und mit Chlorbaryum, nicht aber mit Silberlösung, einen weissen Niederschlag gibt: $BaCl_2 + 2\,FlH = BaFl_2 + 2\,ClH$[2]).

Da das Fluor, wie auch die den unpaaren Reihen angehörenden Elemente Chlor, Brom, Jod mit Metallen direct zu Salzen, den *Fluoriden*, *Chloriden, Bromiden, Jodiden*, sich vereinigen, so hat man diese Elemente »Halogene« d. i. »Salzbildner« (von ἅλς, Salz, γεννάω, ich erzeuge) genannt. Wegen ihrer grossen Affinität zu den meisten anderen Körpern kommen sie in der Natur nicht in freiem Zustande vor, und zwar findet sich das

Chlor

$Cl = 35.4$

namentlich als Kochsalz, ClNa, pag. 88. Wird letzteres mit Braunstein, MnO_2, und Schwefelsäure, SO_4H_2, erhitzt, dann entweicht Chlor[3]) in Form eines grünlich gelben Gases (χλωρός, grünlich gelb): I. $2\,ClNa + SO_4H_2 = 2\,ClH + SO_4Na_2$; II. $MnO_2 + SO_4H_2 =$

---

nate. In Wasser unlöslich sind die Fluoride der Metalle der alkalischen Erden, sowie des Aluminiums und der anderen Erdmetalle. Manche verbinden sich mit Fluorwasserstoff zu festen krystallinen Doppelsalzen, die saure Fluoride genannt werden.

[1]) Zum *Nachweis des Fluors* erwärmt man die Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel, den man mit einem Uhrglas bedeckt hält. Letzteres ist mit Wachs überzogen, in das man Schriftzüge eingravirt hat; nach einiger Zeit und nach dem Entfernen des Wachses erscheinen die Schriftzüge im Glase eingeätzt.

[2]) Fluorbaryum löst sich, zum Unterschiede von schwefelsaurem Baryum, in kochender Salzsäure. — Fluorsilber, ist, im Gegensatz zu Chlor-, Brom- und Jodsilber, in Wasser löslich!

[3]) Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, aber erst von Gay-Lussac und Thénard (1809), sowie von Davy (1810) als Element erkannt.

$O + MnSO_4 + OH_2$; III. $O + 2\,ClH = OH_2 + Cl_2$ [1]). Ferner lässt sich Chlor darstellen durch Erhitzen von Braunstein, MnO_2, mit Salzsäure, ClH: $MnO_2 + 4\,ClH = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$,[2]) oder durch Behandeln von Chlorkalk mit Salzsäure resp. Schwefelsäure; cf. pag. 130, Anm. 3. Chlor ist giftig; es besitzt einen erstickenden, die Schleimhäute stark reizenden Geruch; spec. Gew. 2.45. Unter einem Druck von 6 Atmosphären (unter gewöhnlichem Luftdruck bei -40^0) verdichtet sich Chlor zu einer gelben Flüssigkeit, die bei -102^0 erstarrt; Siedep. -33.5^0. Bei 15^0 absorbirt[3]) 1 Vol. Wasser 2.37 Vol. Chlor; diese wässerige Lösung des Chlors heisst Chlorwasser, [Aqua chlorata][4]); aus der bei 0^0 gesättigten Lösung scheiden sich

[1]) $Mn \overset{=}{=} \overset{O}{\underset{O + H_2}{:}} SO_4 = O + MnSO_4 + OH_2$; und

$$O \overset{+ H}{\underset{+ H}{:}} \overset{Cl}{\underset{Cl}{:}} = OH_2 + Cl_2.$$

Verwendet man an Stelle von Chlornatrium Brom- resp. Jodnatrium, so erhält man Brom resp. Jod, denn $O + 2\,HBr = OH_2 + Br_2$, und $O + 2\,HJ = OH_2 + J_2$!

[2]) In kalter concentrirter Salzsäure löst sich Mangandioxyd, MnO_2, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche *Mangantetrachlorid*, $MnCl_4$, enthält: $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$. Beim Erwärmen zerlegt sich dieses: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$; daher ist es möglich, durch starkes Abkühlen die Chlorentwickelung fast momentan zum Stillstand zu bringen! — Technisch gewinnt man Chlor auch nach den Processen von Deacon: Ein Gemisch von Salzsäure und Luft wird über ca. 400^0 heisse Ziegelsteine, welche mit Kupfersalzen getränkt sind, geleitet, oder von Mond: Umwandlung von Nickeloxydul vermittelst Salmiakdampf in Nickelchlorür (Nebenproduct ist Ammoniak) und Zersetzen des Nickelchlorürs bei höherer Temperatur im Luftstrom, u. a. m. — Besonders reines Chlor entsteht beim Erwärmen von Salzsäure mit Chromsäure (Kaliumdichromat und Schwefelsäure): $2\,CrO_3 + 12\,ClH = 2\,CrCl_3 + 6\,Cl + 6\,H_2O$. — Für Laboratoriumszwecke ist sehr bequem die Darstellung des Chlors im Kipp'schen Apparat nach Cl. Winkler, indem man das Gas aus gepressten Chlorkalkwürfeln vermittelst Salzsäure entwickelt.

[3]) In Folge dessen fängt man Chlor über heissem Wasser auf, oder man leitet es auf den Boden der Gefässe, aus welchen das Chlor wegen seines hohen spec. Gewichtes die Luft austreibt.

[4]) Das officinelle Chlorwasser soll mindestens 0.4 Gewichtsproc. Chlor enthalten. Chlorwasser muss im Dunkeln aufbewahrt werden, da es sich am Licht zersetzt: $2\,Cl + H_2O = O + 2\,ClH$.

gelbe, schuppenförmige Krystalle des Chlorhydrates, $Cl_2 \cdot 10\ H_2O$, ab. Zu fast allen Elementen besitzt Chlor starke Verwandtschaft; z. B. verbrennt unächtes Blattgold (Kupfer) in Chlor zu Kupferchlorid; gepulvertes Antimon und Arsen verwandeln sich beim Einstreuen in Chlorgas unter Funkensprühen in die betr. Chloride; auch Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre und verbrennt mit grünlichem Licht. Ebenso energisch verbindet sich Chlor mit Wasserstoff; ein Gemenge gleicher Raumtheile beider Gase explodirt heftig beim Annähern einer Flamme oder im Sonnenlicht, $Cl + H = ClH$: »Chlorknallgas«[1]). Daher entzieht auch das Chlor vielen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff, z. B.: $2\,Cl + H_2O = O + 2\,ClH$. Auf derselben Umsetzung beruht die »bleichende, sowie desinficirende Wirkung« des Chlors, indem der *in statu nascendi* frei werdende Sauerstoff die Farbstoffe resp. Fäulnissstoffe durch Oxydation zerstört; cf. pag. 131. Ferner brennt wegen dieser Verwandtschaft eine Wasserstoffflamme in Chlor und, umgekehrt, Chlor im Wasserstoff; cf. pag. 192, Anm. 1. Desgleichen brennt eine Kerze im Chlorgas weiter, nur erscheint ihre Flamme trübroth, weil viel Kohlenstoff (Russ) abgeschieden wird; auch entzündet sich mit Terpentinöl getränktes Papier beim Einführen in Chlorgas unter Ausstossung einer dicken Russwolke. Freies Chlor lässt sich *erkennen* an seinem Geruch, an der bleichenden Wirkung — Indigo, Lackmus werden entfärbt — und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier: $Cl + KJ = ClK + J$.

Wie der Fluorwasserstoff ist auch der **Chlorwasserstoff,** ClH, bei mittlerer Temperatur ein Gas. Er findet sich in den Vulcangasen und in geringer Menge im Magensafte. Chlorwasserstoff bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor (1 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.), welche sich im zerstreuten Licht ganz allmählich, im Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, das

[1]) Cf. pag. 3, Anm. 1. Es soll dort übrigens heissen: »Diese Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt nicht spontan in zerstreutem Lichte, u. s. w.

reich ist an chemisch wirksamen Strahlen, spontan unter Explosion (Chlorknallgas) vollzieht; im Dunkeln findet keine Einwirkung statt. Chlorwasserstoff wird dargestellt durch Umsetzung von Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure: $2\,ClNa + SO_4H_2 = 2\,ClH + SO_4Na_2$; cf. pag. 91. Der entweichende Chlorwasserstoff raucht an feuchter Luft, indem er sich in dem Wasserdampf der Luft löst und dadurch zu Nebeln verdichtet; er schmeckt stark sauer und röthet blaues Lackmuspapier; spec. Gew. 1.278. Durch 40 Atmosphären Druck (10°) ist Chlorwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Wasser von 15° absorbirt das 450fache seines Volumens an Chlorwasserstoff, wobei eine farblose, stark saure, ätzende Flüssigkeit entsteht, welche gewöhnlich **Salzsäure** genannt wird; die bei 15° gesättigte Salzsäure hat bei einem Gehalt von ca. 40 Proc. ClH das spec. Gew. 1.2 und raucht an der Luft.[1]) Die technisch als Nebenproduct bei der Sodafabrication (l. c.) gewonnene Salzsäure ist sehr unrein; sie enthält Eisen, Arsen, Schwefelsäure etc.: Rohe Salzsäure, Acidum hydrochloricum crudum. Die officinelle reine Salzsäure [Acidum hydrochloricum] enthält 25 Proc. ClH bei einem spec. Gew. von 1.124; eine Mischung gleicher Theile dieser Säure und Wasser bildet die officinelle verdünnte Salzsäure, [Acidum hydrochloricum dilutum]; spec. Gew. 1.062. Chlorwasserstoff erleidet erst bei 1500° eine theilweise Zersetzung; cf. pag. 54; er ist also sehr beständig.[2]) Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Verhalten gegen Natrium: $Na + ClH = ClNa + H$; ferner scheidet sich bei der Elektrolyse wässeriger Salzsäure am positiven Pol ein Vol. Chlor und am negativen Pol ein Vol. Wasserstoff ab.

[1]) Beim Kochen dieser Salzsäure (spec. Gew. 1.2) entweicht zunächst gasförmiger Chlorwasserstoff, dann destillirt bei 110° constant eine Säure mit 20.24 Proc. ClH. Aus verdünnteren Lösungen entweicht beim Erhitzen Wasser so lange, bis der Gehalt auf 20.24 Proc. ClH gestiegen ist; alsdann geht diese Säure unverändert über.

[2]) Dies geht auch schon daraus hervor, dass Chlorwasserstoff in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich nicht zersetzt; Bromwasserstoff zerfällt unter gleichen Umständen theilweise, Jodwasserstoff vollständig; cf. pag. 311, Anm. 2.

Viele Metalle zersetzen Chlorwasserstoff, wenn man sie in dem Gase erhitzt: z. B. $Ni + 2ClH = NiCl_2 + H_2$. Es resultiren hierbei Metallchloride, welche sich auch bilden durch directe Vereinigung der Metalle mit Chlor[1]); cf. pag. 300. Es können somit die *Chloride* überhaupt betrachtet werden als Chlorverbindungen oder als Salze der Chlorwasserstoffsäure. Letztere Auffassung erscheint dadurch gerechtfertigt, dass die Metallchloride des Weiteren entstehen aus Metalloxyden resp. -hydroxyden und Chlorwasserstoffsäure: z. B. $KOH + HCl = KCl + H_2O$; cf. pag. 73. Ferner resultiren Metallchloride beim Auflösen von Metallen in Salzsäure; cf. pag. 151. Gewisse Metalle, wie Quecksilber, Silber, Gold u. a. werden jedoch von Salzsäure nicht angegriffen.

Salzsäure, oder Chloride bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, entwickeln mit oxydirenden Substanzen, wie MnO_2, Chlor; Salzsäure und lösliche Chloride fällen aus Silberlösung weisses käsiges, am Licht sich schwärzendes Chlorsilber, löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnter Salpetersäure; *Nachweis der Salzsäure und Chloride.*[2])

Von Oxyden des Chlors kennt man mit Sicherheit lediglich: Cl_2O und ClO_2 resp. Cl_2O_4; ausserdem existiren die Säuren, $ClOH$, ClO_2H, ClO_3H, ClO_4H, und von diesen ClO_2H auch nur in Salzen[3]).

Das Chlormonoxyd, Cl_2O, entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlor über gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte als gelbes, dem Chlor ähnlich

---

[1]) Die Chlorverbindungen der Metalloïde werden meist durch directe Einwirkung des Chlors auf die betreffenden Elemente dargestellt.

[2]) Cf. pag. 116. — Vgl. über den *Nachweis des Chlors neben Brom und Jod*, pag. 295, Anm. 1.

[3]) Die chlorigsauren Salze, *Chlorite*, $\overset{III}{Cl}O_2\overset{I}{R}$, bilden sich neben Chloraten bei der Einwirkung von Chlordioxyd, ClO_2, auf starke Basen: z. B. $2\,ClO_2 + 2\,KOH = ClO\text{-}OK + ClO_2\text{-}OK + H_2O$. Früher glaubte man, dass Chlortrioxyd, Cl_2O_3, entstehe beim Kochen von chlorsaurem Kalium mit Salpetersäure und Arsentrioxyd; es hat sich aber herausgestellt, dass das entwickelte Gas ein Gemenge ist von Chlordioxyd mit etwas Chlor und Sauerstoff.

riechendes Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet; Siedep. 5°: $HgO + 2Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2$. Es zerfällt leicht, oft mit heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff, und löst sich in Wasser zu **unterchloriger Säure,** Cl-OH.[1])

Chlordioxyd, ClO_2, resp. **Chlortetroxyd,** Cl_2O_4, wird erhalten durch Zersetzen von chlorsaurem Kalium, ClO_3K, mit concentrirter Schwefelsäure: I. $2ClO_3K + SO_4H_2 = 2ClO_3H + SO_4K_2$, II. $3ClO_3H = 2ClO_2 +$

---

[1]) Unterchlorige Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Ihre Salze, die *Hypochlorite,* bilden sich bei der Einwirkung von Chlor auf starke Basen *in der Kälte* (Bleichsalze, cf. pag. 78, Anm. 3 und Chlorkalk, pag. 130 f.); z. B.

$$\begin{matrix} K|O|H \\ K|O|H \end{matrix} \begin{matrix} + Cl \\ + Cl \end{matrix} = ClK + Cl\text{-}OK + OH_2.$$

Die unterchlorige Säure ist eine schwächere Säure als Kohlensäure, weshalb ihre Salze durch Kohlendioxyd zerlegt werden. Leitet man daher Chlor in die Lösung von Alkalicarbonaten, so enthält dieselbe freie unterchlorige Säure:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} Cl + H - |OH \\ \quad\quad\quad + |Cl \end{matrix} = ClH + Cl\text{-}OH;$$

$$\text{II.} \quad 2ClH + CO_3Na_2 = 2ClNa + CO_2 + H_2O;$$

d. h. das Natriumcarbonat dient lediglich zur Neutralisation der Salzsäure, welche im Moment ihrer Bildung entfernt werden muss, weil sonst wieder die umgekehrte Zersetzung eintritt:

$Cl|OH + H|Cl = Cl_2 + OH_2$! Aehnlich verhalten sich die Lösungen anderer Alkalisalze, z. B.: I. $H_2O + Cl_2 = Cl\text{-}OH + ClH$, II. $SO_4Na_2 + ClH = ClNa + SO_4NaH$, oder in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd: I. $H_2O + Cl_2 = Cl\text{-}OH + ClH$, II. $HgO + 2ClH = HgCl_2 + H_2O$. Verdünnte Lösungen der unterchlorigen Säure können destillirt werden, concentrirtere dagegen zersetzen sich beim Kochen oder im Licht in Chlor und Sauerstoff, sowie Chlorsäure, ClO_3H: I. $2Cl\text{-}OH = Cl_2 + O + OH_2$; II. $3Cl\text{-}OH = ClO_3H + 2ClH$; III. $2ClH + 2Cl\text{-}OH = 2Cl_2 + 2H_2O$. Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure gibt beim Schütteln mit Quecksilber braunes Quecksilberoxychlorid, $HgO \cdot HgCl_2$ (pag. 162), das in Salzsäure löslich ist: *Unterschied der Cl-OH von Cl;* Wolters. Die Hypochlorite *unterscheiden* sich von den Chloraten dadurch, dass sie in neutraler oder alkalischer Lösung oxydirend wirken, z. B. $2Ni(OH)_2$ (grün) $+ Cl\text{-}ONa + OH_2 = 2Ni(OH)_3$ (schwarz) $+ ClNa$, während die Chlorate nur in saurer Lösung zu oxydiren vermögen!

$ClO_4H + H_2O$[1]); *Reaction auf Chlorsäure und Chlorate.* Bei gelindem Erwärmen entweicht Chlordioxyd als gelbbraunes, äusserst heftig explodirendes Gas, das in einer Kältemischung zu einer rothbraunen Flüssigkeit vom Siedep. 10° condensirt werden kann. Chlordioxyd besitzt einen eigenthümlich chlorartigen, durchdringenden Geruch und kräftig oxydirende Wirkungen; in Wasser löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche von Alkalien entfärbt wird unter Bildung von *Alkalichlorit* neben *-chlorat*[2]). Daher darf das Chlordioxyd auch betrachtet werden als gemischtes Anhydrid der Chlorig- und Chlorsäure, $Cl_2O_4 = \overset{III}{Cl}O\text{-}O\text{-}\overset{V}{Cl}O_2$; Analogie mit Stickstoffdioxyd, cf. pag. 247.

Durch Umsetzung einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure: $2ClO_3K + SiFl_6H_2 = 2ClO_3H + SiFl_6K_2$, oder von chlorsaurem Baryum mit Schwefelsäure: $(ClO_3)_2Ba + SO_4H_2 = 2ClO_3H + SO_4Ba$, erhält man **Chlorsäure,** ClO_3H. Man filtrirt die Niederschläge, $SiFl_6K_2$ resp. SO_4Ba, ab und concentrirt das Filtrat im Vacuum, wobei eine wässerige, syrupöse Lösung der Säure vom spec. Gew. 1.28 mit ca. 40 Proc. ClO_3H resultirt. Diese Lösung zersetzt sich schon bei 40° in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure, ClO_4H, und wirkt energisch oxydirend; Papier, Schwefel, Phosphor entzünden sich, mit Salzsäure entwickelt sich Chlor:

---

[1]) $\begin{matrix} ClOO & O & H \\ ClOO & O & H \\ ClOO & O & H \end{matrix} = 2\,ClO_2 + ClO_4H + OH_2.$

Diese Reaction beweist auch, dass die **Ueberchlorsäure,** ClO_4H, gegen concentrirte Schwefelsäure beständig ist: *Unterschied der ClO_3H von ClO_4H, der Chlorate und Perchlorate!* Ferner lassen sich die chlorsauren Salze von den überchlorsauren dadurch *unterscheiden,* dass die letzteren von Salzsäure nicht angegriffen werden, die Chlorate dagegen mit Salzsäure ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor (von Davy »*Euchlorin*« genannt) entwickeln!

[2]) $\begin{matrix} \overset{III}{Cl}O \\ \overset{V}{Cl}O_2 \end{matrix} > O + K\,OH = \underset{\text{Kaliumchlorit}}{\overset{III}{Cl}O\text{-}OK} + \underset{\text{Kaliumchlorat}}{\overset{V}{Cl}O_2\text{-}OK} + OH_2.$

$ClO_3H + 5ClH = 6Cl + 3H_2O$. Ihre Salze, die *Chlorate*, $ClO_2\text{-}OR$, entstehen, neben Chloriden, beim Einleiten von Chlor in die heissen concentrirten Lösungen starker Basen: z. B. $6KOH + 6Cl = ClO_3K + 5ClK + 3H_2O$.[1]) Beim Erhitzen mit Kohle oder anderen verbrennlichen Substanzen verhalten sich die Chlorate, z. B. ClO_3K, wie Salpeter, nur wirken sie meist weit heftiger.[2]) Es geben nämlich die Chlorate bei starkem Glühen ihren ganzen Sauerstoff-Gehalt ab: $ClO_3K = ClK + O_3$. Bei schwächerem Erhitzen entstehen aber zunächst die überchlorsauren Salze, *Perchlorate*, $ClO_3\text{-}OR$: $2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2$; letztere zerfallen bei höherer Temperatur gleichfalls: $ClO_4K = ClK + O_4$[3]).

Durch Destillation von Kaliumperchlorat, ClO_4K, mit Schwefelsäure resultirt nun die **Ueberchlorsäure**, ClO_4H, welche auch bei der Zersetzung von Chlorsäure gebildet wird: $3ClO_3H = ClO_4H + 2Cl + 4O + H_2O$. In reinem Zustande[4]) ist die Ueberchlorsäure eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.78, welche an der Luft stark raucht, heftig oxydirend wirkt, u. a. Papier,

---

[1]) Vgl. pag. 78, Anm. 3, pag. 79, Anm. 1 und pag. 305, Anm. 1 die Umlagerung von unterchloriger Säure: $3ClOH = ClO_3H + 2ClH$. — Da die Chlorate sämmtlich in Wasser löslich sind, gibt Silberlösung mit Chloraten keinen Niederschlag; betr. des *Nachweises* siehe vorige Seite.

[2]) So besteht die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer aus chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon; die Reibfläche enthält rothen Phosphor.

[3]) Diese Reactionen sind auch deshalb von Wichtigkeit, weil in dem Glührückstand das Chlor der Chlorate resp. Perchlorate mit Silbernitrat nachweisbar ist, indem weder die Chlorate noch die Perchlorate mit Silberlösung Niederschläge geben!

[4]) Kaliumperchlorat, ClO_4K, wird am besten dargestellt durch Erhitzen von Kaliumchlorat, bis die verflüssigte Masse anfängt, fest zu werden. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser, erwärmt mit Salzsäure, wäscht nochmals mit Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser um. Zur Gewinnung der Säure wird dann das reine trockene Salz mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure destillirt; das Destillat erstarrt zu weissen Krystallen, $ClO_4H \cdot H_2O$, bei deren Erhitzen die reine Säure übergeht.

Holz entzündet, auf Holzkohle getropft explodirt und auf der Haut gefährliche Wunden erzeugt.

Die grösste Aehnlichkeit mit Chlor besitzt in seinen chemischen Eigenschaften dessen Atom-Analogon, das

Brom.

Br = 79.8.

Brom findet sich als Natrium- und Magnesiumbromid, BrNa resp. Br_2Mg, im Meerwasser, in vielen Soolquellen (Hall, Kreuznach) und im Wasser des »Todten Meeres«. Es wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen der Bereitung von Kochsalz aus Meerwasser aufgefunden. Diese Mutterlaugen werden mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, cf. pag. 301, Anm. 1; dabei verflüchtigt sich Brom als rothbrauner Dampf, der sich beim Abkühlen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit vom Siedep. 63° verdichtet; spec. Gew. 3.187 (0°). Bei —7.3° erstarrt es zu einer festen krystallinen Masse. Brom verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dunkelbraune Dämpfe; sein Dampf greift die Schleimhäute stark an; es riecht unangenehm chlorähnlich (βρῶμος, Gestank). Brom löst sich in 30 Theilen Wasser mit brauner Farbe: Bromwasser; dasselbe wirkt oxydirend und bleichend, doch weniger energisch als Chlor. Bei 0° scheidet sich aus Bromwasser das Bromhydrat, $Br_2 \cdot 10H_2O$, ab, welches bei 15° wieder zerfällt. Zu Desinfectionszwecken kommen in Würfel- oder Stäbchenform gepresste Gemische von Brom und Kieselguhr als Bromum solidificatum in den Handel. Brom färbt Stärkemehl gelb und löst sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, je nach seiner Menge, gelb bis braun: *Nachweis des Broms.*

Mit Wasserstoff vereinigt sich Brom nur beim Erhitzen (Rothgluth), nicht beim Belichten. **Bromwasserstoff,** BrH, erhält man auch, analog dem Chlorwasserstoff, durch Einwirkung von Säuren auf Brommetalle.[1])

[1]) Für diesen Zweck ist Phosphorsäure empfehlenswerther als concentrirte Schwefelsäure, da durch letztere der entstehende

Dargestellt wird der Bromwasserstoff meist aus Phosphortribromid durch Umsetzung mit Wasser: $PBr_3 + 3H\text{-}OH = PO_3H_3 + 3BrH$. Bromwasserstoff ist ein farbloses an der Luft rauchendes, dem Chlorwasserstoff ähnliches Gas; bei —73° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei —87° erstarrt. In Wasser ist es sehr leicht löslich: Bromwasserstoffsäure; bei einem spec. Gew. von 1.515 enthält dieselbe 49.8 Proc. BrH. Die Säure und ihre Salze, die

I II

Bromide, BrR, Br_2R etc., geben mit Silbernitrat einen blassgelben Niederschlag von Bromsilber, BrAg[1]), unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak. Chlor macht aus der Säure und ihren Salzen Brom frei, welches sich beim Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in letzteren mit gelber Farbe[2]) löst: $Cl + KBr = ClK + Br$; *Nachweis des Bromwasserstoffs und der Bromide.*

Bromwasserstoff theilweise zersetzt wird; cf. pag. 311, Anm. 2. — Eine bequeme Methode zur Darstellung von Bromwasserstoff ist folgende: Man leitet Schwefelwasserstoff in Brom: $SH_2 + Br_2 = S + 2\,BrH$, wäscht das Gas vermittelst eines feuchten Gemenges von Bromkalium und rothem Phosphor und verdichtet in einer Kältemischung unter öfterem Zusatz von wenig Wasser in die gekühlte Vorlage. Den mit übergegangenen Schwefelwasserstoff oxydirt man vermittelst Brom, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefel durch Glaswolle und destillirt die filtrirte Säure über Bromkalium und etwas rothen Phosphor. — Ausserdem lässt sich Bromwasserstoff gewinnen durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Anthracen.

[1]) Aus einem Gemenge von Bromkalium und Chlorkalium fällt Silbernitrat zunächst alles vorhandene Brom als Bromsilber, dann erst Chlorsilber. Beim Titriren von Bromkalium mit $^1/_{10}$ N-Silbernitrat lässt sich übrigens eine Verunreinigung des Bromkaliums durch Chlorkalium leicht daran erkennen, dass man zur vollständigen Fällung des Halogens mehr Silbernitratlösung verbraucht, als sich für die abgewogene Menge des Salzes berechnet. Es rührt dies davon her, dass 35.4 g Chlor ebenso viel (108 g) Silber zur Salzbildung nöthig haben, wie 80 g Brom, weshalb zur Fällung einer Gewichtsmenge Chlor mehr als die doppelte Menge Silbernitrat nothwendig ist, als zur Fällung der gleichen Gewichtsmenge Brom.

[2]) Diese Reaction dient auch dazu, *Brom neben Jod nachzuweisen*: Man versetzt das Gemenge von Bromid und Jodid mit etwas Chlorwasser und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod

Gegen Alkalien verhält sich das Brom analog dem Chlor: in der Kälte bildet sich **unterbromigsaures Alkali,** BrOR, *Alkalihypobromit,* in der Siedehitze **bromsaures Alkali,** BrO_3R, *Alkalibromat,* neben Bromalkalien: I. $2KOH + 2Br = BrOK + BrK + H_2O$; II. $6KOH + 6Br = BrO_3K + 5BrK + 3H_2O$.[1])

Jod.

$J = 126.5$.

Wie das Brom findet sich auch das Jod, gebunden an Metalle, im Seewasser, in einigen Mineralquellen (Hall, Heilbronner Adelheidsquelle). Zur Gewinnung des Jods benützt man die Asche gewisser Seepflanzen (Tange, Algen), welche in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt wird.[2]) Diese wird ausgelaugt, die Lauge

---

mit violetter Farbe aufnimmt. Nun fügt man Chlorwasser Tropfen für Tropfen unter Umschütteln hinzu, wodurch die violette Jodfärbung immer mehr abblasst und schliesslich verschwindet. In diesem Moment bewirkt ein weiterer Tropfen Chlorwasser Abscheidung von Brom und hierdurch beim Umschütteln Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs! Das Verschwinden des Jods beruht auf einer Umwandlung in farblose Jodsäure, JO_3H, in welche das Jod (über Einfach- resp. Dreifach-Chlorjod) übergeht: $J + Cl = JCl$; $JCl + Cl_2 = JCl_3$; $JCl_3 + Cl_2 + 3H_2O = JO_3H + 5ClH$!

[1]) Selbstverständlich werden beim Ansäuern wieder die 6 At. Brom in Freiheit gesetzt, denn: $2BrO_3K + SO_4H_2 = 2BrO_3H + SO_4K_2$; $10BrK + 5SO_4H_2 = 10BrH + 5SO_4K_2$; $BrO_3H + 5BrH = 6Br + 3H_2O$. Von dieser Thatsache macht man, da sich Brom nicht abwägen lässt, Gebrauch bei der *Titration von Phenol,* C_6H_5-OH. Man verwendet $^1/_{100}$ N-Kaliumbromat und $^1/_{20}$ N-Kaliumbromidlösung; aus je 50 ccm beider Lösungen (gemischt) wird beim Ansäuern 0.24 g Brom frei, wodurch 0.0469 g Phenol als weisses Tribromphenol, $C_6H_2Br_3$-OH gefällt werden: C_6H_5-OH $+ 6Br = C_6H_2Br_3$-OH $+ 3BrH$. Man titrirt am besten so, dass man die bis auf ca. 1 Proc. verdünnte Phenollösung zu der angesäuerten Lösung der Titerflüssigkeiten zufliessen lässt, bis Jodzinkstärkepapier nicht mehr gebläut wird. — Die Lösung von Brom in kalten Alkalilaugen, welche also unterbromigsaures Alkali enthält, dient in der Analyse als energisches Oxydationsmittel. — Ueberbromsäure, BrO_4H, entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von Bromdampf auf Ueberchlorsäure; cf. pag. 313.

[2]) Beträchtliche Quantitäten Jod gewinnt man ferner aus der Mutterlauge von Chilisalpeter; cf. pag. 98, Anm. 2. Das Jod wurde 1812 von Courtois entdeckt.

eingedampft, wobei sich die schwerer löslichen Metallchloride und -sulfate zuerst abscheiden; aus deren Mutterlauge erhält man das Jod durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure; cf. pag. 301, Anm. 1. Das Jod bildet einen grauschwarzen, metallglänzenden Körper, der in rhombischen Tafeln sublimirt; spec. Gew. 4.95; Schmelzp. 113.6°. Gegen 200° siedet das Jod, indem es sich in einen tiefblauen, in verdünnterem Zustand violetten Dampf (ἰωειδής, veilchenblau) verwandelt.[1]) Jod verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen eigenthümlichen, an Chlor erinnernden Geruch. Es färbt die Haut braun, wirkt etwas ätzend, jedoch bedeutend schwächer als Brom. In Wasser ist es nur wenig löslich; in einer Lösung von Jodmetallen, sowie in Alkohol [Tinctura Jodi], in Aether löst sich Jod mit brauner, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit schön violetter Farbe. Stärkelösung wird selbst von minimalen Mengen Jod tief blau gefärbt; die Farbe verschwindet beim Erwärmen, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein: *Nachweis des Jods;* cf. pag. 285, Anm. 1. Jod ist ein heftiges Gift.

Jodwasserstoff, JH, wird dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid, PJ_3, resp. auf ein Gemenge von rothem Phosphor und Jod: $PJ_3 + 3\,H\text{-}OH = 3\,JH + PO_3H_3$.[2]) Jodwasserstoff

[1]) Bis 600° besitzt der Jod-Dampf die normale Dichte 126.5, entsprechend der Molekulargrösse J_2. Oberhalb 600° nimmt seine Dampfdichte allmählich ab, beträgt gegen 1500° nur noch die Hälfte und bleibt dann constant, was sich aus einer Dissociation der Moleküle J_2 in die freien Atome $J + J$ erklärt; ebenso ist die Dissociation des Bromdampfes bei 1600° vollendet; C. Langer und V. Meyer; cf. pag. 54, Anm. 1.

[2]) Da von den Halogenen Jod die geringste Affinität zu Wasserstoff besitzt, macht concentrirte Schwefelsäure aus Jodkalium, JK, nicht Jodwasserstoff, sondern Jod frei: I. $2\,JK + SO_4H_2 = 2\,JH + SO_4K_2$; II. $SO_4H_2 + 8\,JH = SH_2 + 4\,H_2O + 8\,J$; III. $SO_4H_2 + 2\,JH = SO_2 + 2\,H_2O + 2\,J$; d. h. der im ersten Moment frei gewordene Jodwasserstoff vermag die Schwefelsäure bis zu SH_2 zu reduciren; dann aber erfolgt nur noch Reduction zu SO_2, indem das bei der Reaction entstehende Wasser die Einwirkung mässigt, und in dem Augenblick, in welchem die SH_2-Entwickelung aufhört und die SO_2-Entwickelung beginnt, scheidet sich etwas Schwefel ab: II. a. $2\,SH_2 + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$. — Einen ähnlichen Verlauf

entweicht als farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich durch Druck zu einer bei —55° erstarrenden Flüssigkeit verdichtet. In Wasser löst es sich sehr leicht: Jodwasserstoffsäure; bei einem spec. Gew. von 1.66 enthält sie 57.7 Proc. JH und siedet gegen 127°. Die wässerige Säure zersetzt sich allmählich bei Luftzutritt unter Abscheidung von Jod; rasch vollzieht sich diese Zersetzung durch Zusatz oxydirender Mittel, wie Salpetersäure, salpetrige Säure; cf. pag. 248, Anm. 3.

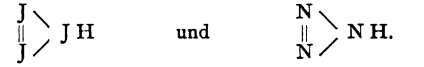
Mit Silbernitrat gibt die Säure und ihre Salze, die *Jodide*[1]), JR, J_2R etc., eine hellgelbe Fällung von Jodsilber, JAg, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak. Chlor und Brom machen aus der Säure und ihren Salzen Jod frei, welches Stärke bläut und von Chloroform, sowie Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe aufgenommen wird: *Nachweis von Jodwasserstoff und Jodiden.*[2])

I II

---

nimmt die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bromkalium, nur ist der im ersten Moment frei werdende Bromwasserstoff lediglich im Stande, die Schwefelsäure zu SO_2 zu reduciren: $2\,BrK + SO_4H_2 = 2\,BrH + SO_4K_2$; II. $SO_4H_2 + 2\,BrH = SO_2 + 2\,H_2O + 2\,Br$; dann aber erfolgt, sobald die nöthige Menge Wasser gebildet wurde, um die concentrirte Schwefelsäure hinreichend zu verdünnen, ausschliesslich eine Entwickelung von Bromwasserstoff! Aus Chlorkalium macht concentrirte Schwefelsäure nur Chlorwasserstoff frei: Chlorwasserstoff wird daher durch concentrirte Schwefelsäure gar nicht, Bromwasserstoff theilweise, Jodwasserstoff so gut wie vollständig zersetzt, so dass Brom (79.8) in seinem Verhalten wieder in der Mitte steht zwischen Chlor (35.4) und Jod (126.5)! Ueberhaupt ist Jodwasserstoff ein energisches Reductionsmittel!

[1]) Die Trihalogenverbindungen der Alkalimetalle, wie J_3K (Johnson; cf. pag. 78), J_3Rb, J_3Cs (Wells), etc., sowie das Quecksilberperjodid, J_6Hg, können betrachtet werden als *Salze einer Trijodwasserstoffsäure*, J_3H, welche der Stickstoffwasserstoffsäure analog constituirt ist; F. W. S.:



Trijodwasserstoffsäure *Stickstoffwasserstoffsäure*

[2]) Um *Chlor neben Jod nachzuweisen*, bedient man sich der fractionirten Fällung mit Silbernitrat, indem aus einem Gemisch von Jod- resp. Chlormetall durch das Reagens zuerst alles Jod in Form des hellgelben Jodsilbers und dann erst das Chlor

Gegen Alkalien verhält sich Jod anders als Chlor und Brom; denn sowohl mit kalter, als auch mit heisser Kalilauge bildet sich stets **jodsaures Kalium,** JO_3K, neben Jodkalium, JK — : $6KOH + 6J = JO_3K + 5JK + 3H_2O$.[1]) Die **Jodsäure,** JO_3H, selbst erhält man durch Oxydation von Jod vermittelst Chlor: $J + 5Cl + 3H_2O = JO_3H + 5ClH$, oder rauchender Salpetersäure: $10NO_3H + 6J = 3J_2O_5 + 10NO + 5H_2O$; $J_2O_5 + H_2O = 2JO_3H$; sie krystallisirt in weissen Tafeln.[2])

Während nun von den Halogenwasserstoffsäuren der Chlorwasserstoff am beständigsten ist, cf. pag. 303, Anm. 2, verhalten sich die Sauerstoffverbindungen der Halogene genau umgekehrt: So setzt Chlor aus Bromwasserstoff *Brom* und aus Jodwasserstoff *Jod* in Freiheit, aber letzteres macht aus Ueberchlorsäure *Chlor* frei unter Bildung von **Ueberjodsäure,** JO_4H!: $ClO_4H + J = JO_4H + Cl$. Die Säure bildet weisse Krystalle, $JO_4H \cdot 2H_2O$.[3])

---

als weisses Chlorsilber gefällt wird. Oder man setzt Silbernitrat im Ueberschuss zu und schüttelt das gefällte Gemenge der Silberhalogenide mit Ammoniak, in welchem sich nur Chlorsilber (wieder ausfällbar durch Salpetersäure) löst; cf. pag. 295, Anm. 1, pag. 309, Anm. 2. Ferner bringt salpetersaures Palladiumoxydul, $Pd(NO_3)_2$, in der Lösung selbst geringer Mengen von Jodmetallen einen tief schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, PdJ_2, hervor! *Nachweis des Jods, Trennung von Brom und Chlor.*

[1]) Beim Ansäuern wird auch hier wieder alles Jod frei: $2JO_3K + SO_4H_2 = 2JO_3H + SO_4K_2$; $10JK + 5SO_4H_2 = 10JH + 5SO_4K_2$; $JO_3H + 5JH = 6J + 3H_2O$. Daher lässt sich im Jodkalium ein Gehalt an jodsaurem Kalium einfach *nachweisen* durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; die Flüssigkeit färbt sich durch ausgeschiedenes Jod gelb bis braun. — Man hat übrigens Anzeichen dafür, dass eine unterjodige Säure, J-OH, existenzfähig ist; beim Eintragen von Jod in Sodalösung verschwindet die Farbe des Jods und auf Hinzufügen von Alkohol scheiden sich die gelben Blättchen des Jodoforms, CHJ_3, ab, was nur möglich ist, wenn vorher in der Flüssigkeit unterjodige Säure vorhanden war.

[2]) Die Jodsäure ist gegen concentrirte Schwefelsäure beständig! Erhitzt man dieselbe auf 170°, so resultirt *Jodpentoxyd*, J_2O_5, das bei stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff zerfällt.

[3]) Diese Krystalle, $JO_4H \cdot 2H_2O$, zerfallen beim Erhitzen: $2JO_4H \cdot 2H_2O = J_2O_5 + O_2 + 5H_2O$. — *Kaliumperjodat*, JO_4K, entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Kaliumjodat und Kalilauge: $JO_3K + 2KOH + Cl_2 = JO_4K + 2ClK + H_2O$.

Von den Elementen der paaren Reihen der VII. Gruppe kennt man nur das

Mangan.

Mn = 54.9.

In der Natur findet sich Mangan hauptsächlich als Braunstein, Pyrolusit, MnO_2, dem für die Technik wichtigsten Manganmineral, Braunit, Mn_2O_3, Manganit, $Mn_2O_3 \cdot H_2O = 2\,MnO(OH)$, Hausmannit, Mn_3O_4, Manganspath, CO_3Mn, Manganblende, MnS.[1]) Durch Erhitzen der Oxyde mit Kohle auf höchste Weissgluth erhält man das grauweisse, sehr harte und schwer schmelzbare metallische Mangan; spec. Gew. 7.9. Dasselbe oxydirt sich an feuchter Luft rasch, zersetzt Wasser beim Kochen und löst sich in Säuren unter Bildung von Manganoxydulsalzen.

Schwefelsaures Manganoxydul, $SO_4Mn \cdot 5\,H_2O$, *Manganosulfat,* rosenrothe Krystalle[2]), bildet sich bei der technischen Darstellung von Sauerstoff als Nebenproduct, cf. pag. 274, und **Manganchlorür,** $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, *Manganochlorid,* röthliche Tafeln, bei jener des Chlors[3]); cf. pag. 301.

---

[1]) Als Begleiter von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, ist ferner Manganoxydul, MnO, ausserordentlich verbreitet, und zwar in den verschiedensten Gesteinen, Bodenarten, deshalb auch in Wässern, Aschen.

[2]) Mit 5 H_2O, wie Kupfervitriol, krystallisirt das Manganosulfat bei gewöhnlicher Temperatur triklin, mit 7 H_2O, wie Eisenvitriol etc., unter 6° aber monoklin; zwischen 20 und 30° krystallisirt es mit 4 H_2O ebenfalls monoklin. Mit den Sulfaten von Alkalien und Ammonium bildet es monokline Doppelsalze, $SO_4Mn \cdot SO_4R_2 \cdot 6\,H_2O$; cf. pag. 108, Anm. 2. Ein Molekül des Krystallwassers entweicht erst bei 200°.

[3]) Beim Erhitzen zersetzt sich das krystallisirte Manganchlorür, wobei Salzsäure und Wasser entweichen. Wasserfreies Manganchlorür resultirt durch Glühen des Doppelsalzes, $MnCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot H_2O$; Analogie mit Chlormagnesium. — In der Technik wird aus dem bei der Chlorbereitung entstandenen Manganchlorür der Braunstein regenerirt. In die mit überschüssiger Kalkmilch versetzte Salzlösung wird Luft eingepresst, wodurch *Calciummanganit,* $MnO_2 \cdot CaO = MnO_3Ca$, als schwarzer Schlamm gefällt

Alkalilaugen fällen aus Manganosalzlösungen weisses, voluminöses **Manganhydroxydul,** $Mn(OH)_2$, *Manganohydroxyd.* An der Luft färbt sich dasselbe durch Oxydation braun bis braunschwarz und geht beim Erhitzen in indifferenten Gasen über in grünes **Manganoxydul,** MnO, *Manganooxyd.*[1])

Alkalicarbonate erzeugen einen weissen pulverigen Niederschlag von **kohlensaurem Manganoxydul,** CO_3Mn, *Manganocarbonat*[2]).

Schwefelammon, $(NH_4)_2S_5$, bewirkt einen fleischfarbenen, voluminösen Niederschlag von **Mangansulfür,** MnS, *Manganosulfid,*[3]) der sich an der Luft bräunt; *charakteristisch für Mn.*

Beim Eindampfen von Manganosalzen mit Phosphorsäure und etwas Salpetersäure resultirt auf Zusatz von Wasser die schön purpurrothe Lösung von *Maganiphosphat,* PO_4Mn.[4])

---

wird; letzterer dient bei weiteren Operationen zur Herstellung von Chlor; Weldon-Process.

[1]) Manganoxydul entsteht auch beim Erhitzen der anderen Manganoxyde im Wasserstoffstrom; eine Reduction zu Metall tritt nicht ein. Das Manganoxydul ist eine starke Base, zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen, wobei es in Lösung geht. In seinen Reactionen gleicht es am meisten der Magnesia, MgO, mit deren Salzen die Manganosalze vielfach isomorph sind. So verhalten sich die Manganosalze gegen Ammoniak, wie die Magnesiumsalze; cf. pag. 145, Anm. 3, und eine ammoniakalische Manganosalzlösung gibt mit Natriumphosphat, PO_4Na_2H, einen weissen, krystallinen Niederschlag von *Ammoniummanganophosphat,* $PO_4MnNH_4 \cdot 6H_2O$; letzteres wird an der Luft durch Oxydation braun. — Beim Glühen an der Luft verwandelt sich das Manganoxydul in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4.

[2]) Wichtig für die quantitative Bestimmung des Mangans; beim Glühen geht der ausgewaschene Niederschlag in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, über. — Kohlensaures Baryum fällt jedoch in der Kälte Manganosalze nicht; *Unterschied von Eisen-, Chrom-, Aluminiumoxyd.*

[3]) Mangansulfür ist löslich in verdünnter Salzsäure, *Unterschied von Co S und Ni S,* ferner in Essigsäure, *Unterschied von Zn S.* — Durch Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen wird es quantitativ in Mn_3O_4 übergeführt; F. W. S.

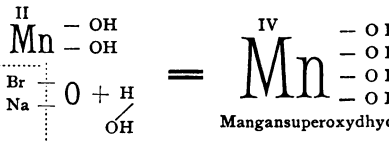
[4]) Das Manganiphosphat ist das beständigste Manganoxydsalz! Alle anderen Salze des **Manganoxydes,** Mn_2O_3, sind

Gibt man zu einer Manganosalzlösung Natronlauge und Bromwasser, so fallen braune Hydrate, $MnO_2 \cdot H_2O$, resp. $MnO_2 \cdot 2H_2O$, des **Mangandioxydes,** MnO_2, Mangansuperoxydes aus.[1]) Natürlich kommt dasselbe vor in dunkelgrauen strahligen Massen oder fast schwarzen rhombischen Prismen: Braunstein, Pyrolusit. Bei starkem Glühen geht es, wie auch die anderen Manganoxyde, in braunes **Manganoxydul-oxyd,** Mn_3O_4, über: $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, mit Salzsäure entwickelt es beim Erhitzen Chlor[2]), cf. pag. 301, weshalb es hauptsächlich zur Darstellung von Chlor Verwendung findet.[3])

Durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Aetzkali unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Kaliumchlorat, Salpeter, erhält man eine grüne Schmelze von **mangansaurem Kalium,** MnO_4K_2, *Kaliummanganat:* $3MnO_2 + ClO_3K + 6KOH = 3MnO_4K_2$

---

sehr zersetzlich. Das **Manganhydroxyd,** $Mn(OH)_3$, fällt als dunkelbrauner Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Manganosalzlösung an der Luft stehen lässt.

[1]) 

Mangansuperoxydhydrat.

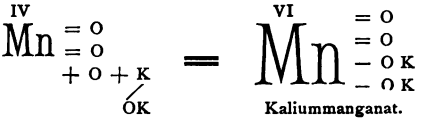
[2]) Alle Oxyde des Mangans, welche mehr Sauerstoff enthalten als das Oxydul, MnO, geben beim Kochen mit Salzsäure Chlor: $Mn_2O_3 + 6\,ClH = 2\,MnCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O$; $Mn_3O_4 + 8\,ClH = 3\,MnCl_2 + Cl_2 + 4\,H_2O$.

[3]) Die Werthbestimmung des Braunsteins geschieht entweder jodimetrisch nach Bunsen (I.), oder vermittelst Oxalsäure und Permanganat (II.). I. Man erhitzt den abgewogenen Braunstein in einem Kölbchen mit Salzsäure und leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung; das ausgeschiedene Jod titrirt man mit $^1/_{10}$ N-Thiosulfat; cf. pag. 286, Anm. 2; 1 MnO_2 entspricht 1 O resp. 2 J. II. Man übergiesst den gewogenen Braunstein mit einem abgemessenen Quantum $^1/_2$ N-Oxalsäure (im Ueberschuss), und erwärmt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht; die überschüssige Oxalsäure wird mit Permanganat zurücktitrirt; 1 MnO_2 entspricht 1 O resp. 1 $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, denn: $MnO_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + O + H_2O$; $O + C_2O_4H_2 = 2\,CO_2 + H_2O$; cf. pag. 319, Anm. 1.

$+ ClK + 3 H_2O$.[1]) In wenig Wasser löst sich die Schmelze mit tief dunkelgrüner Farbe; beim Verdunsten dieser Lösung in vacuo krystallisirt das Kaliummanganat, isomorph mit dem -sulfat und -chromat,[2]) in dunkelgrünen rhombischen Prismen. Verdünnt man aber die grüne Lösung mit Wasser, so geht unter Abscheidung von braunem Superoxydhydrat, $Mn(OH)_4$, die grüne Farbe allmählich durch blau, violett in die schön rothe des **übermangansauren Kaliums,** MnO_4K, *Kaliumpermanganats* [Kalium hypermanganicum] über: $3 MnO_4K_2 + 4 H_2O = 2 MnO_4K + Mn(OH)_4 + 4 KOH$; Chamäleon minerale. Rascher erfolgt diese Umwandlung durch Ansäuern oder Einleiten von Kohlendioxyd, weil hierdurch das entstehende Aetzkali neutralisirt wird.[3])

---

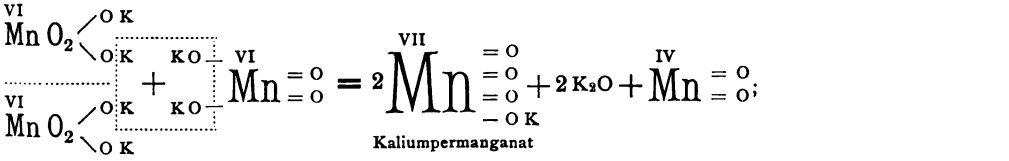
[1]) Structurchemisch:



Kaliummanganat.

[2]) Diese drei isomorphen und analog constituirten Salze, $SO_2(OK)_2$, $CrO_2(OK)_2$, $MnO_2(OK)_2$ zeichnen sich durch die weitere gemeinsame Eigenschaft aus, dass sie ohne Zersetzung schmelzen.

[3]) Die Umwandlung des Kaliummanganats in -permanganat ist eine Selbstoxydation, weshalb sich auch Mangansuperoxydhydrat abscheidet:



Kaliumpermanganat

und $2 K_2O + 2 H_2O = 4 KOH$; $MnO_2 + 2 H_2O = Mn(OH)_4$.

Hierbei wirkt also nicht etwa der Luftsauerstoff, und ein Zusatz von Säuren beschleunigt diese Selbstoxydation, indem das entstehende Alkali der Umwandlung in Permanganat hinderlich ist. Denn, umgekehrt wird die rothe Lösung des Permanganats durch Zufügen starker Kalilauge (und etwas Alkohol) wieder grün:

$$2 \overset{VII}{Mn}O_4K + 2 KOH = 2 \overset{VI}{Mn}O_4K_2 + O + H_2O\,!$$

Kaliumpermanganat bildet glänzend schillernde grünschwarze, mit Kaliumperchlorat isomorphe[1]) rhombische Prismen, die in 12 Theilen Wasser zu einer tief violetten Flüssigkeit löslich sind. Das Kaliumpermanganat, wie die freie Uebermangansäure[2]), sind energische Oxydationsmittel: *2 Mol.* der beiden Körper geben in alkalischer Lösung *3 O*, in saurer Lösung aber *5 O* ab.[3]) Z. B. werden Ferrosalze oxydirt

---

[1]) In seinen Sauerstoffverbindungen durchläuft also das Mangan alle Phasen vom elektropositiv metallischen bis zum elektronegativ metalloïden Habitus: das *Mn O* (Mn, 2werthig) ist eine starke Base, analog dem MgO; das Mn_2O_3 (Mn, 3werthig) eine schwache Base, analog dem Fe_2O_3; das $Mn\,O_2$ (Mn, 4werthig) ein Schwermetallsuperoxyd mit schwach saurem Charakter, analog dem PbO_2; das $Mn\,O_3$ (Mn, 6werthig) ein Säureanhydrid, analog SO_3, und schliesslich das Mn_2O_7 (Mn, 7werthig) ebenfalls ein Säureanhydrid, dessen Hydrat, MnO_4H, Analogien mit ClO_4H aufweist: die Oxyde des Mangans sind ein schönes Beispiel dafür, welch bedeutenden Einfluss die Oxydform resp. Valenz eines Elementes auf die Eigenschaften der jenen entsprechenden Verbindungen des gleichen Elementes ausübt; cf. pag. 108, Anm. 2 und pag. 122, Anm. 1.

[2]) **Uebermangansäure,** MnO_4H, entsteht bei der Umsetzung von übermangansaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure: $(MnO_4)_2Ba + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2\,MnO_4H$. Die schön purpurrothe Lösung von Uebermangansäure erhält man auch bei Ausführung der Walter Crum'schen *Reaction auf Mn*: Man erwärmt geringe Mengen von Manganosulfat mit Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure: I. $5\,PbO_2 + 10\,NO_3H = 5\,Pb(NO_3)_2 + 5\,O + 5\,H_2O$; II. $5\,O + 2\,MnO = Mn_2O_7$; III. $Mn_2O_7 + H_2O = 2\,MnO_4H$; Abwesenheit reducirender Substanzen ist für das Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich. — **Uebermangansäureanhydrid,** Mn_2O_7, *Manganheptoxyd,* scheidet sich als ölige, dunkle Flüssigkeit ab beim Ueberschichten von trockenem Permanganat mit kalter concentrirter Schwefelsäure. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt es sich in violette Dämpfe; rasch erhitzt, explodirt es. Es wirkt heftig oxydirend, so dass organische Substanzen in Berührung mit dem Heptoxyd sich entzünden.

[3]) I. $\begin{matrix} MnOO\,\vdots\,O\;O\,/\,K \\ MnOO\,\vdots\,O\,/\,O\;K \end{matrix} = 2\,MnO_2 + O_3 + K_2O.$

In alkalischer Lösung.

II. $\begin{matrix} MnO\,\vdots\,OOO\,/\,K \\ MnO\,\vdots\,OO\,/\,O\;K \end{matrix} = 2\,MnO + O_5 + K_2O.$

In saurer Lösung.

zu Ferrisalzen, Jodwasserstoff zu Jod, Oxalsäure zu Kohlensäure u. s. f. Daher lässt sich Permanganat als Titerflüssigkeit in all den Fällen anwenden, wo ein wohl definirtes niederes Oxyd in eine bestimmte höhere Oxydationsstufe glatt übergeführt werden kann; z. B. *titrimetrische Bestimmung des Eisens und der Ferrosalze* nach Margueritte: $2\,MnO_4K + 10\,SO_4Fe + 8\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + 5\,(SO_4)_3Fe_2 + SO_4K_2 + 8\,H_2O$.[1]) Permanganat wird auch als Desinfectionsmittel benützt.

Alle Manganverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grüne Schmelze von Alkalimanganat; *charakteristisch für Mn.*

In der Oxydationsflamme färbt Mangan die Borax- und Phosphorsalzperle amethystviolett; in der Reductionsflamme wird die Perle farblos; *Nachweis des Mn.*

---

[1]) Man verwendet bei den Permanganat-Titrationen stets empirische Lösungen z. B. solche mit 1 g oder 3 g MnO_4K in 1 Liter. Das Permanganat ist zugleich Titerflüssigkeit und Indicator, indem man das Ende der Titration an einer bleibenden Rosafärbung erkennt. Die Titrationen werden in verdünnt-schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Für das Gelingen derselben ist es durchaus nothwendig, dass stets ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, weil sich sonst beim Neutralwerden der Flüssigkeit Mangansuperoxydhydrat braun abscheiden würde. Enthält die Flüssigkeit Salzsäure, so wird vor dem Titriren etwas Manganosulfat zugesetzt, welches die Einwirkung von Salzsäure auf Permanganat verhindert; Zimmermann. Eingestellt wird die Permanganatlösung 1. mit Blumendraht, 2. mit dem Mohr'schen Salz, $SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, 3. jodimetrisch, nach Volhard, 4. mit Oxalsäure, nach Hempel: Man löst eine abgewogene Menge Blumendraht in verdünnter Schwefelsäure oder Mohr'sches Salz in Wasser und titrirt einen aliquoten Theil der Lösung; $2\,MnO_4K$ entsprechen 5 *O* und daher 10 *Fe*, denn $2\,FeO + O = Fe_2O_3$! Die jodimetrische Einstellung beruht auf den Gleichungen: $2\,MnO_4K + 16\,ClH = 2\,MnCl_2 + 10\,Cl + 2\,ClK + 8\,H_2O$; $10\,Cl + 10\,JK = 10\,J + 10\,ClK$; man titrirt das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ N-Thiosulfat; $2\,MnO_4K$ entsprechen 5 *O* resp. 10 *J*. Ferner oxydirt Permanganat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung Oxalsäure bei gelindem Erwärmen zu Kohlendioxyd: $2\,MnO_4K + 5\,C_2O_4H_2 + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + 10\,CO_2 + SO_4K_2 + 8\,H_2O$; es entsprechen also $2\,MnO_4K$: $5\,C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$.

Die VIII. Gruppe des periodischen Systems umfasst die Elemente:

4. Eisen,	Nickel,	Kobalt,
6. Ruthenium,	Rhodium,	Palladium,
10. Osmium,	Iridium,	Platin.[1])

Als mittlere Glieder der grossen Perioden bilden diese Schwermetalle naturgemäss einen Uebergang von den Metallen der paaren Reihen *4, 6, 10* zu jenen der unpaaren Reihen *5, 7, 11*. Entsprechend dem Mangan, dessen höchste Oxyde, MnO_3 und Mn_2O_7, Säureanhydride sind, liefern daher das Eisen, Ruthenium[2]), Osmium[3]) noch die Verbindungen $Fe\,O_4K_2$, $Ru\,O_4K_2$, $Os\,O_4K_2$, die sich von den unbeständigen Trioxyden, $\overset{VI}{Fe}O_3$, $\overset{VI}{Ru}O_3$, $\overset{VI}{Os}O_3$, ableiten, während

[1]) Cf. pag. 37, Anm. 1.

[2]) *Ruthenium*, Ru = 103.5 (nach Joly ist Ru = 101.4), findet sich gewöhnlich als Legirung mit Osmium und Iridium. Das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Metall ist noch schwieriger schmelzbar als Iridium. Von Königswasser wird es kaum angegriffen; es verbindet sich aber mit Chlor zu $RuCl_2$ und Ru_2Cl_6. Von seinen fünf Oxyden, RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3, RuO_4, ist am wichtigsten das **Rutheniumtetroxyd,** RuO_4. Dieses wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte wässerige Lösung von ruthensaurem Kalium, RuO_4K_2; es bildet leicht flüchtige, wie NO_2 riechende gelbe Krystalle, deren Dämpfe die Athmungsorgane heftig angreifen.

[3]) *Osmium*, Os = 190.5, kommt natürlich vor als Legirung mit Iridium, die von Königswasser nicht angegriffen wird. Metallisches Osmium, welches unschmelzbar ist und beim stärksten Erhitzen nur zu einer spröden, schwarzblauen Masse zusammensintert, verflüchtigt sich beim Glühen an der Luft als **Osmiumtetroxyd,** OsO_4. Letzteres bildet lange, farblose Krystalle, die unter 100° schmelzen, bei etwas höherer Temperatur destilliren und in Wasser reichlich löslich sind. Reducirende Substanzen scheiden aus der wässerigen Lösung pulverförmiges Osmium ab, worauf deren Anwendung in der Mikroskopie beruht. Der Dampf des Osmiumtetroxydes hat einen äusserst stechenden Geruch und greift die Augen furchtbar an. Weder OsO_4 noch RuO_4 liefern Salze. **Osmiumsaures Kalium,** $OsO_4K_2 \cdot 2\,H_2O$, entsteht gleich dem ruthensaurem Kalium, RuO_4K_2, beim Schmelzen des Metalls mit Aetzkali und Salpeter; ersteres wird, ebenso wie das OsO_4, in der Medicin zu subcutanen Injectionen benützt.

weiterhin Nickel, Rhodium[1]), Iridium[2]) und Kobalt, Palladium[3]), Platin sich mehr an Kupfer, Silber, Gold anschliessen. Dann zeigen die in der gleichen Horizontalreihe befindlichen Glieder der VIII. Gruppe in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, so dass man dieselben in specielle Gruppen zusammengefasst hat: a) Eisengruppe *(Fe, Ni, Co);* spec. Gew. 7.8 bis 8.6; die drei Metalle sind magnetisch.

---

[1]) *Rhodium*, Rh = 104.1 (nach neueren Bestimmungen von Seubert ist Rh = 102.7), ein weisses, sehr sprödes Metall, schmilzt viel schwieriger als Platin. Das reine Metall löst sich nicht in Königswasser, wohl aber, wenn es mit Platin legirt ist. Mit Chlor verbindet es sich lediglich zu dem Chlorid, Rh_2Cl_6, eine braunrothe Masse, die mit Alkalichloriden schön krystallisirende rothe Doppelsalze liefert. Wird das pulverförmige Metall an der Luft erhitzt oder mit Salpeter geschmolzen, so oxydirt es sich zu Rhodiumdioxyd, RhO_2, welches ein braunes, säureunlösliches Pulver vorstellt.

[2]) *Iridium*, Ir = 192.6, findet sich in den natürlich vorkommenden Legirungen »Osmiridium« und »Platiniridium«. Es ist ein stahlgraues, sprödes, äusserst schwer schmelzbares Metall und bildet die Chloride, $IrCl_2$, Ir_2Cl_6 und $IrCl_4$. Das Tetrachlorid, $IrCl_4$, wird erhalten als schwarze, zerfliessliche Masse durch Auflösen des sehr fein vertheilten Metalles oder seiner Oxyde in Königswasser und Verdunstenlassen; mit Alkalichloriden verbindet es sich zu octaëdrischen Doppelsalzen, $IrCl_6R_2$; beim Kochen seiner Lösung mit Kalilauge entsteht Iridiumhydroxyd, $Ir(OH)_4$, als indigoblauer Niederschlag.

[3]) *Palladium*, Pd = 105.6 (nach Keiser 106.7), kommt ausser im Platinerz, auch in Gold und Selen führenden Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird die bei der technischen Aufarbeitung der Erze erhaltene Lösung, aus welcher das Platin durch Salmiak gefällt worden, neutralisirt und mit Quecksilbercyanid versetzt, worauf weisses **Palladiumcyanür,** $Pd(CN)_2$, sich ausscheidet. Letzteres hinterlässt beim Glühen im Wasserstoffstrom das fast silberweisse Metall, welches leichter schmilzt als Platin. Durch Lösen des Metalls in Königswasser resultirt Palladiumchlorid, $PdCl_4$, dessen dunkelbraune Lösung beim Eindampfen **Palladiumchlorür,** $PdCl_2$, als braune Masse zurücklässt; beide Chloride liefern mit Alkalichloriden krystallisirende Doppelsalze; aus der Lösung des Chlorürs fällt Jodkalium schwarzes **Palladiumjodür,** PdJ_2; *Trennung des Jods von Chlor und Brom.* Ueber **Palladiumwasserstoff,** Pd_2H, vgl. pag. 46. Von allen Platinmetallen wird Palladium am leichtesten und vollständigsten durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen seiner Oxydulsalze gefällt; beim Eindampfen des gebildeten **Palladiumsulfürs,** PdS, mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid, Verglühen des Rückstandes und darauffolgendes Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht quantitativ *Palladiummetall;* F. W. S.

b) Gruppe der leichten Platinmetalle *(Ru, Rh, Pd)*: spec. Gew. 11.8 bis 12.1. c) Gruppe der schweren Platinmetalle *(Os, Ir, Pt)*; spec. Gew. 21.1 bis 22.4. Den für die VIII. Gruppe charakteristischen Verbindungsformen, RO_4 resp. R_2H, genügen nur das Ruthenium und Osmium durch die Oxyde, RuO_4 und OsO_4, sowie das Palladium durch seine Wasserstoffverbindung, Pd_2H; cf. pag. 27, Anm. 2.

Eisen.

Fe = 55.9.

Das Eisen besitzt von allen schweren Metallen die grösste praktische Bedeutung und allgemeineres Vorkommen, sowohl im Mineralreich, als auch (in geringen Mengen) im Pflanzen- und Thierreich. Gediegen findet es sich nur selten, fast ausschliesslich in den »Meteorsteinen«; cf. pag. 6, Anm. 4. Seine Erze dagegen zeigen sich weit verbreitet; die wichtigsten sind: Magneteisenstein, Fe_3O_4, Eisenglanz, Rotheisenstein, Fe_2O_3, Spatheisenstein, CO_3Fe, Brauneisenstein, $Fe_2O_3 \cdot 2\,Fe(OH)_3$ — eine thonige Varietät desselben ist der Gelbeisenstein, der Raseneisenstein enthält noch Ferriphosphat — ferner Eisenkies, Schwefelkies, Pyrit (regulär), Strahlkies, Markasit (rhombisch), FeS_2, Magnetkies, $5\,FeS \cdot Fe_2S_3$ resp. $6\,FeS \cdot Fe_2S_3$ u. a. Silicate des Eisens kommen in den meisten Felsarten vor; durch deren Verwitterung gelangt das Eisen in den Boden, aus diesem in das Quell-, Fluss- und Meerwasser, sowie in die Pflanzen etc. Es bildet das Eisen einen nothwendigen Bestandtheil des Chlorophylls und des Hämoglobins.

Alle technisch dargestellten Eisensorten[1]) enthalten neben anderen Beimengungen stets Kohlenstoff,

---

[1]) Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen geschieht durch den »Hochofenprocess«, welcher einen continuirlichen Betrieb gestattet. Die gerösteten Erze vermischt man mit Zuschlägen (Sand oder Kalk) sowie Brennmaterial und beschickt mit dieser Mischung den Hochofen durch dessen oberen Theil, »die Gicht«. Die Zuschläge werden derart gewählt, dass sie mit der Gangart der Erze

nach dessen Gehalt man unterscheidet: Guss- oder Roheisen mit 3 bis 6 Proc. C, Stahl mit 0.8 bis 1.8 Proc. C und Schmiede- oder Schweisseisen mit 0.2 bis 0.6 Proc. C. Chemisch reines Eisen erhält man durch

---

eine leicht schmelzbare Schlacke bilden, welche einerseits das Zusammenfliessen der geschmolzenen Eisentheilchen erleichtert, andererseits das gebildete Roheisen durch Umhüllung vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Um nämlich die zur Durchführung des Processes nothwendige Temperatur zu erreichen, wird in den unteren verengten Theil des Hochofens Luft durch ein starkes Gebläse eingepresst; in dieser »Verbrennungszone« verbrennt der Kohlenstoff vollständig zu Kohlendioxyd, das sich beim Passiren der darüber liegenden Schichten glühender Kohle in Kohlenoxyd verwandelt, welches letztere nun in der »Reductionszone« das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt: I. $CO_2 + C = 2\,CO$; II. $Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$. Zugleich nimmt das niedergehende Eisen Kohlenstoff auf, das hierdurch gebildete **Roheisen** schmilzt und fliesst in den Herd des Hochofens, aus dem es alle 8 bis 12 Stunden abgelassen wird, während man dementsprechend oben durch die Gicht des Hochofens neue Beschickungen nachgibt. Durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Roheisens entsteht das »weisse Roheisen« oder »Spiegeleisen«, welches den grössten Theil seines Kohlenstoffs in chemischer Verbindung mit Eisen enthält; es schmilzt gegen 1200° und eignet sich besonders zur Herstellung von Stahl und Schmiedeeisen. Beim langsamen Abkühlen des Roheisens scheidet sich dagegen der grössere Theil des vorher gelösten Kohlenstoffs in Form von Graphitblättchen aus: »Graues Roheisen, Gusseisen«; es schmilzt gegen 1150° und dient hauptsächlich zur Herstellung von Gusswaaren. Beide Arten von Roheisen sind sehr spröde, so dass sie weder geschmiedet, noch geschweisst werden können.

Zur Ueberführung in **Stahl** resp. Schmiedeeisen wird dem so gewonnenen Roheisen die entsprechende Menge Kohlenstoff entzogen. Dies geschieht jetzt fast allgemein nach dem von J. Bessemer aufgefundenen Verfahren, welches darauf beruht, dass in geschmolzenes Roheisen Luft eingepresst wird, wodurch der Kohlenstoff desselben verbrennt; mit dem Kohlenstoff oxydiren sich noch die anderen im Roheisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Phosphor, Schwefel. Das geschmolzene Roheisen befindet sich in einer birnförmigen, über 3 m hohen Retorte aus feuerfestem Thon — »Bessemer-Birne«, »Converter« — in deren Boden ein System von Oeffnungen angebracht ist, durch welche die Druckluft einströmt. In dem schwedischen Verfahren wird hierbei die Entkohlung nur theilweise bis zur Stahlbildung fortgeführt; einfacher und sicherer gestaltet sich aber das englische Verfahren, nach welchem vollständig entkohlt und dann die nöthige Menge Kohlenstoff in Form von geschmolzenem Spiegeleisen dem Converter-Inhalt zugesetzt wird. Dies originelle und eminent praktische Verfahren haben Thomas und Gilchrist noch wesentlich dadurch verbessert, dass die Converter eine Ausfütterung

Erhitzen von reinem Eisenoxyd oder Ferrooxalat im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur als grauweisses Pulver: $Fe_2O_3 + 6H = 2Fe + 3H_2O$; $C_2O_4Fe = Fe + 2CO_2$ [Ferrum reductum, Ferrum Hydrogenio reductum]; nur, wenn die Reduction unterhalb Rothgluth vorgenommen wurde, ist das reducirte Eisen an der Luft selbstentzündlich und verbrennt: »Pyrophorisches Eisen«.

---

aus Thon, Kieselsäure, Kalk und Magnesia erhalten, welche im Stande ist, dem minderwerthigen phosphorhaltigen Roheisen den Phosphor fast völlig zu entziehen: »Entphosphorung des Roheisens«. Und die hierbei entstehende basische Schlacke besitzt einen Gehalt von ca. 15 bis 20 Proc. P_2O_5, weshalb dieselbe, fein gemahlen, als werthvolles Düngemittel: »Thomasschlackenmehl«, weitere Verwendung findet. Früher wurde die vollständige Entkohlung des Roheisens ausgeführt durch Schmelzen bei Luftzutritt in offenen Herden, »Herdfrischstahl«, oder in Flammenöfen, wobei die Masse häufig umgerührt (gepuddelt) wird, »Puddelstahl«. Ausserdem stellte man Stahl dar aus dem Schmiedeeisen durch Cementirung, indem man in luftdicht verschlossenen Kästen aus feuerfestem Thon Stäbe von Schmiedeeisen, welche in Kohlepulver verpackt sind, längere Zeit erhitzt, »Cementstahl«. Wird letzterer in feuerfesten Tiegeln umgeschmolzen, so erhält man ein sehr gleichmässiges Product, »Gussstahl«. Ein neueres Verfahren zur Stahlgewinnung bildet das Zusammenschmelzen von Gusseisen mit Schmiedeeisen: »Martinstahl« oder »Flussstahl«. Im Stahl ist der Kohlenstoff grösstentheils chemisch mit dem Eisen verbunden. Stahl ist hellgrau, von feinkörniger Structur und schmilzt gegen 1400°. Durch rasches Abkühlen wird der Stahl sehr hart und spröde. Die Härte des Stahls, der zur Herstellung von Instrumenten dient, lässt sich reguliren durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur, »Anlassen«, worauf man rasch abkühlt; die hierzu nothwendige Temperatur kann leicht an den Farben (Blassgelb 220°, Strohgelb 230°, Braun 255°, Purpur 277°, Hellblau 288°, Dunkelblau 293°, Schwarzblau 316°: »Anlauffarben«) erkannt werden, mit welchen der Stahl beim Erhitzen anläuft; es bleiben nämlich die Gegenstände um so härter, je weniger hoch man sie beim Anlaufen erhitzt hat. Bei langsamem Erkalten erhält man dagegen weichen, geschmeidigen, schmied- und schweissbaren Stahl.

Die Umwandlung des Roheisens in **Schmiedeeisen** wird im Allgemeinen nach den gleichen Verfahren, die bei dessen Verarbeitung auf Stahl in Anwendung kommen, durchgeführt, nur dass man die Entkohlung vollendet. Die nach der Entkohlung bleibende Masse, »die **Luppe**«, wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer zugute gemacht: »**Stabeisen**«. Das Schmiedeeisen (Schweiss-, Stabeisen) besitzt eine hellgraue Farbe, ist ziemlich weich, zähe, in der Rothgluth ohne Schwierigkeit schmiedbar, walz- und schweissbar; es schmilzt gegen 1500°.

Das officinelle Ferrum pulveratum ist fein gepulvertes Schmiedeeisen. Das reinste technische Eisen bildet der Klaviersaiten- und Blumendraht, welche 99.6 bis 99.7 Proc. Fe enthalten. Wird daher dieses Material in einem Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse niedergeschmolzen, so erhält man einen Regulus von reinem Eisen, da die Verunreinigungen oxydirt und vom Tiegel aufgesogen werden. Das reine Eisen ist fast silberweiss, sehr politurfähig, ziemlich weich, hämmerbar und schweissbar; spec. Gew. 7.8; es schmilzt noch schwerer als Schmiedeeisen, nämlich bei 1800°.

Ein Magnet zieht Eisen an; auch wird dasselbe leicht magnetisch. Das reine Metall, Guss- und Schmiedeeisen verlieren aber diese Eigenschaft, sobald man den Magneten entfernt, Stahl allein bleibt dauernd magnetisch; beim Glühen verschwindet jedoch der Magnetismus wieder. An trockener Luft hält sich Eisen unverändert; an feuchter Luft bedeckt es sich bald (unreines Eisen rascher, als reines) mit einer Schicht von rothem Eisenhydroxyd, »Rost«. Beim Glühen an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzen, leicht abblätternden Kruste von Eisenoxyduloxyd, »Hammerschlag«. Das gleiche Oxyd bildet sich auch, neben Wasserstoff, beim Ueberleiten von Wasserdampf über rothglühendes Eisen: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$; cf. pag. 40.

Das sog. »passive Eisen«, welches von Salpetersäure nicht angegriffen wird und auch kein Kupfer aus dessen Salzlösungen ausfällt, bildet sich, wenn man Eisen in concentrirte Salpetersäure eintaucht und dann abwäscht. Verdünnte Salpetersäure aber löst Eisen schon in der Kälte, und zwar zu *Ferronitrat,* $Fe(NO_3)_2$, neben Ammonnitrat, mit concentrirterer Salpetersäure erhält man *Ferrinitrat,* $Fe(NO_3)_3$, und Stickstoffoxyde, cf. pag. 151.

In den meisten anderen verdünnten Säuren, cf. pag. 150 f., löst sich das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff, der in diesem Falle gewöhnlich einen wiederlichen Geruch besitzt. Dem entweichenden Wasserstoff mengen sich nämlich Kohlenwasser-

stoffe[1]), manchmal auch Phosphorwasserstoff bei, welche von den Verunreinigungen des technischen Eisens herstammen. Beim Auflösen von Eisen in Salzsäure entsteht, ausser Wasserstoff, **Eisenchlorür,** $FeCl_2$, *Ferrochlorid,* das mit 4 H_2O in grünen monoklinen Prismen krystallisirt[2]), bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure **schwefelsaures Eisenoxydul,** SO_4Fe, *Ferrosulfat,* dessen ebenfalls monokline Prismen 7 H_2O enthalten: Eisenvitriol, grüner Vitriol; durch Eingiessen seiner Lösung in Alkohol wird es als krystallines Pulver gefällt, [Ferrum sulfuricum purum]. Im Grossen gewinnt man den Eisenvitriol aus geröstetem Eisenkies, indem man das durchfeuchtete Röstgut (FeS) in Haufen längere Zeit an der Luft liegen lässt, dann auslaugt und die abgeklärte Lauge krystallisirt: Ferrum sulfuricum crudum.[3])

---

[1]) Spiegeleisen, cf. pag. 323, Anm., liefert beim Behandeln mit Säuren flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung und Eigenschaften mit jenen des **Petroleums** vollkommen übereinstimmen, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass das Petroleum im Erdinnern durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf flüssiges Kohleeisen gebildet wird. Ueber Petroleum siehe noch »Organische Chemie«.

[2]) Das krystallisirte Eisenchlorür zerfliesst an der Luft unter gleichzeitiger Oxydation — Bildung basischer Eisenchloride, z. B. $2\,Fe^{II}Cl_2 + O + H\cdot OH = 2\,Fe^{III}Cl_2(OH)$. Beim Erwärmen wird es theilweise zersetzt. Wasserfreies Eisenchlorür, $FeCl_2$, stellt man dar durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen; es bildet eine weisse Masse, welche beim Erhitzen schmilzt und bei Rothgluth sublimirt. — Erwärmt man gepulvertes Eisen mit Wasser und Jod, so entsteht eine farblose Lösung, die beim Eindunsten **Eisenjodür,** *Ferrojodid,* $FeJ_2 \cdot 4\,H_2O$, in bläulichgrünen, monoklinen Krystallen hinterlässt. In Lösung oxydirt es sich leicht unter Abscheidung von Jod; Zusatz von Zucker verzögert diese Zersetzung ganz bedeutend, weshalb in der Medicin Ferrojodid als Syrup [Sirupus ferri jodati] verwendet wird. Letzterer enthält 5 Proc., der officinelle Liquor ferri jodati, eine stets frisch zu bereitende wässerige Lösung, dagegen 50 Proc. des Salzes.

[3]) Eisenvitriol wird ferner bei der Verarbeitung schwefelhaltiger Kupfererze auf Kupfervitriol als Nebenproduct erhalten; cf. pag. 108. Mit Alkalisulfaten liefert es, wie Magnesiumsulfat, Doppelsalze der Reihe, $SO_4{}^{II}R \cdot SO_4{}^{I}M_2 \cdot 6\,H_2O$; cf. l. c., Anm. 2, so z. B. das ziemlich luftbeständige, monokline, blass grünlich-blaue „**Mohr**'sche **Salz**", *Ferroammoniumsulfat,* $SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4)_2$

Alkalien fällen aus Ferrosalzlösungen einen voluminösen, anfangs fast weissen, bald aber schmutziggrün werdenden Niederschlag von **Eisenhydroxydul,** $Fe(OH)_2$, *Ferrohydroxyd,*[1]) der sich an der Luft allmählich zu rothbraunem Eisenhydroxyd oxydirt: $2\overset{II}{Fe}(OH)_2 + O + H\text{-}OH = 2\overset{III}{Fe}(OH)_3$. **Eisenoxydul,** FeO, *Ferrooxyd,* bildet, durch Reduction von Eisenoxyd vermittelst Kohlenoxyd dargestellt, ein schwarzes, leicht oxydables Pulver; es ist die Basis der Eisenoxydul- oder Ferrosalze, FeX_2, in welchen das Eisen zweiwerthig fungirt.

Alkalicarbonate erzeugen einen weissen, voluminösen Niederschlag von **kohlensaurem Eisenoxydul,** CO_3Fe, *Ferrocarbonat,* welcher an der Luft rasch in das Hydroxyd, $Fe(OH)_3$, übergeht.[2])

$6\,H_2O$, das zur Titerstellung der Permanganatlösung benützt wird; cf. pag. 319, Anm. 1. An der Luft verwittert Eisenvitriol, wobei sich die Krystalle mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat, $FeSO_4(OH)$, überziehen:

$$\begin{matrix}\overset{II}{Fe}\,SO_4 \\ \\ \overset{II}{Fe}\,SO_4\end{matrix} + O + \begin{matrix}H \\ / \\ OH\end{matrix} = 2\,\overset{III}{Fe}\begin{matrix}=(SO_4) \\ -OH\end{matrix}$$

Basisches Ferrisulfat;

letzteres scheidet sich auch ab, wenn man eine Eisenvitriollösung an der Luft stehen lässt. Erhitzt man das Salz auf dem Wasserbade, dann resultirt ein weisses Pulver von $2\,SO_4Fe \cdot 3\,H_2O$, [Ferrum sulfuricum siccum], welches 15 Proc. Wasser enthält. Das letzte Mol. Krystallwasser des Eisenvitriols entweicht erst gegen 300°; beim Glühen von entwässertem und geröstetem Eisenvitriol bildet sich Schwefeltrioxyd; cf. pag. 292, Anm. 1.

[1]) Wird der Niederschlag des Ferrohydroxydes mit der Flüssigkeit gekocht, so entsteht ein schwarzes Pulver, *Aethiops martialis,* $Fe_3O_4 \cdot H_2O$. Gegen Ammoniak verhalten sich die Ferrosalze, wie die Magnesiumsalze; cf. pag. 145, Anm. 3. Es unterscheidet sich aber die ammoniakalische Ferrosalzlösung von der entsprechenden Magnesiumsalzlösung dadurch, dass die erstere nach und nach alles Eisen als Hydroxyd, $Fe(OH)_3$, ausfallen lässt.

[2]) In der Natur findet sich Ferrocarbonat als Spatheisenstein in gelblichen Rhomboëdern; cf. pag. 132, Anm. 1. Dasselbe ist in kohlesäurehaltigem Wasser etwas löslich unter Bildung

Mit Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, entsteht in concentrirten Ferrosalzlösungen ein gelber Niederschlag von **oxalsaurem Eisenoxydul,** C_2O_4Fe, *Ferrooxalat*[1]): *charakteristisch für Ferrosalze.*

Cyankalium, CNK, gibt in Ferrosalzlösungen einen rothbraunen Niederschlag von *Ferrocyanid,* $Fe(CN)_2$, der sich in einem Ueberschuss von Cyankalium beim Erwärmen leicht auflöst; cf. pag. 203. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten **gelbes Blutlaugensalz,** $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3\,H_2O$, *Ferrocyankalium*, Kalium ferrocyanatum flavum, gelbe monokline Prismen, löslich in 3 bis 4 Theilen Wasser. Das Salz hat seinen Namen davon, weil es im Grossen durch Glühen verkohlter stickstoffhaltiger, thierischer Abfälle, wie Blut, Horn, Leder etc., mit Potasche und Eisen dargestellt wird; man laugt die erhaltene Schmelze aus und lässt krystallisiren.[2]) Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser,

---

von *primärem Carbonat,* $(CO_3H)_2Fe$, weshalb es in vielen natürlichen Wässern vorkommt. Das officinelle Ferrum carbonicum saccharatum ist ein Gemenge von 20 Proc. Ferrocarbonat mit 80 Proc. Zucker; auch hier macht der Zuckerzusatz das Ferrosalz luftbeständiger. — Phosphorsaures Natrium gibt mit Ferrosalzen einen weissen, an der Luft ebenfalls wenig beständigen Niederschlag von *Ferrophosphat,* $(PO_4)_2Fe_3$, Ferrum phosphoricum, welches früher officinell war; mit 8 Krystallwasser findet sich dasselbe in bläulichen monoklinen Prismen als Vivianit.

[1]) Unter Luftabschluss geglüht, hinterlässt das Ferrooxalat schwarzes »pyrophorisches Eisen«; cf. pag. 324. Oxalsäure fällt Ferrisalze nicht!

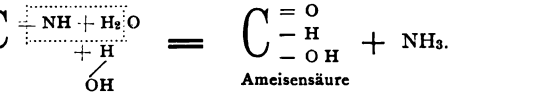
[2]) Beim Glühen reducirt der Kohlenstoff der organischen Substanzen die Potasche zu metallischem Kalium, welches die Vereinigung von Kohlenstoff mit Stickstoff unter Bildung von Cyankalium herbeiführt. Der Zusatz von Eisen zu der Schmelze hat hauptsächlich den Zweck, eine Bildung von Rhodankalium, CNSK, hintanzuhalten, indem sich das Eisen mit dem Schwefel der organischen Substanzen verbindet zu Eisensulfür, FeS. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht nun Cyankalium in Lösung, welches einerseits mit dem Eisen: I. $Fe + O + OH_2 = Fe(OH)_2$, II. $Fe(OH)_2 + 2\,CNK = Fe(CN)_2 + 2\,KOH$, III. $Fe(CN)_2 + 4\,CNK = Fe(CN)_6K_4$, andererseits mit dem Schwefeleisen: $FeS + 6\,CNK = Fe(CN)_6K_4 + K_2S$, sich umsetzt zu Ferrocyankalium. Letzteres wird in neuerer Zeit auch vielfach gewonnen aus der Gasreinigungsmasse (Laming'sche Masse), deren Eisenhydroxyd aus dem rohen Leuchtgase die Schwefel-, Cyan- und Ammoniumverbindungen aufnimmt: Man erhitzt die durch Auslaugen von den Ammonsalzen

indem ein weisses Pulver zurückbleibt, das zur Herstellung von »absolutem Alkohol« dient. Bei Rothgluth zerfällt es in Cyankalium, Stickstoff und Kohleeisen: $Fe(CN)_6K_4 = 4\,CNK + N_2 + FeC_2$; *Darstellung von CNK.* Verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Blausäure, CNH, concentrirte dagegen Kohlenoxyd, CO; *Darstellung von CNH und CO.*[1]) Aus einer concentrirten Lösung des Salzes scheidet starke Salzsäure *Ferrocyanwasserstoffsäure,* $Fe(CN)_6H_4$, als weisses krystallines Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Oxydationsmittel, z. B. Chlor, führen

---

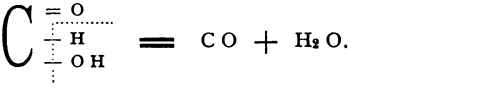
befreite Gasreinigungsmasse mit Aetzkalk, $Ca(OH)_2$, und führt das entstandene Ferrocyancalcium vermittelst Chlorkalium in Ferrocyankalium über: $Fe(CN)_6Ca_2 + 4\,ClK = Fe(CN)_6K_4 + 2\,CaCl_2$. — Sowohl in dem Ferrocyankalium, als auch in dem Ferricyankalium ist das Eisen nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar; cf. pag. 203. Bei der Analyse von Eisencyanverbindungen muss man daher zunächst das Cyan zerstören, entweder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch scharfes Glühen der trockenen Substanz.

[1]) Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans aus dem Ferrocyankalium als Blausäure entwickelt, denn: I. $Fe(CN)_6K_4 + 2\,SO_4H_2 = Fe(CN)_6H_4 + 2\,SO_4K_2$; II. $Fe(CN)_6H_4 + SO_4H_2 = 6\,CNH + SO_4Fe$; das gebildete Ferrosulfat wirkt nun sofort auf ein zweites Mol. Ferrocyankalium ein, wobei ein weisses unlösliches Pulver von $Fe(CN)_6K_2Fe$, **ferrocyanwasserstoffsaurem Eisenoxydulkalium** gebildet wird: $Fe(CN)_6K_4 + SO_4Fe = Fe(CN)_6K_2Fe + SO_4K_2$. Letzteres ist identisch mit dem weissen Niederschlag, den Ferrocyankalium in Ferrosalzlösungen hervorruft (siehe oben). — Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ferrocyankalium verläuft nach der Gleichung: $Fe(CN)_6K_4 + 6\,SO_4H_2 + 6\,H_2O = SO_4Fe + 2\,SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2 + 6\,CO$. Auch hier bildet sich zunächst Blausäure, CNH, welche aber unter dem Einfluss der starken Schwefelsäure verseift wird in Ameisensäure und Ammoniak:



Ameisensäure

Das Ammoniak wird zu Ammonsulfat, $SO_4(NH_4)_2$, und die Ameisensäure zerfällt in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weiterhin in Kohlenoxyd und Wasser:



das Ferrocyankalium über in **rothes Blutlaugensalz,** $Fe(CN)_6K_3$, *Ferricyankalium,* dunkelrothe monokline Prismen: $\overset{II}{Fe}(CN)_6K_4 + Cl = \overset{III}{Fe}(CN)_6K_3 + ClK$. In Wasser löst sich das Salz mit braungelber Farbe; aus der concentrirten Lösung fällt starke Salzsäure, *Ferricyanwasserstoffsäure,* $Fe(CN)_6H_3$, braune, sich leicht zersetzende Nadeln.

Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, liefert nun mit Ferrosalzen einen weissen pulverigen Niederschlag von **ferrocyanwasserstoffsaurem Eisenoxydulkalium,** $Fe(CN)_6K_2Fe$, welcher an der Luft blau (Berlinerblau!) wird; vgl. vorige Seite, Anm. 1.

Ferricyankalium, $Fe(CN)_6K_3$, dagegen gibt eine dunkelblaue Fällung von **Turnbull's Blau,** $[\overset{III}{Fe}(CN)_6]_2\overset{II}{Fe}_3$[1]; *Nachweis der Ferrosalze.*

Schwefelammon bewirkt eine schwarze Fällung von **Eisensulfür,** FeS, *Ferrosulfid;*[2]) an der Luft oxydirt sich dasselbe leicht unter Bildung von Ferrosulfat resp. basischem Ferrisulfat. Durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Schwefel erhält man das Eisensulfür als dunkelgraue, metallglänzende Masse, die im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benützt wird. Beim Befeuchten eines innigen Gemenges von Eisenpulver und Schwefel mit Wasser vereinigen sich beide Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch

[1]) Mit Kalilauge gekocht, zerfällt das Turnbull's Blau nach der Gleichung: $[Fe(CN)_6]_2Fe_3 + 6\,KOH = 2\,Fe(CN)_6K_3 + 3\,Fe(OH)_2$. Daher ist das Turnbull's Blau das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure.

[2]) Eisen gehört also zu den Schwefelammon-Metallen; das Eisensulfür löst sich in 4procentiger kalter Salzsäure: *Unterschied von Co S und Ni S.* Da die Lösung in Salzsäure Eisenchlorür enthält: $FeS + 2\,ClH = FeCl_2 + SH_2$, und das Eisen für die folgenden analytischen Trennungen in der Oxydform vorliegen muss, so darf man nicht vergessen, diese salzsaure Lösung mit Salpetersäure zu oxydiren, bevor man mit den Trennungen weiterfährt! — Auf Zusatz von Schwefelammon zu einer nur Spuren Eisen enthaltenden Flüssigkeit entsteht eine schön grüne Lösung, welche häufig dazu Veranlassung gibt, dass fälschlicher Weise auf die Anwesenheit von Chrom geschlossen wird. Es ist das eine *colloïdale Lösung von Fe S;* F. W. S.

Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen des Rückstandes verwandelt sich Eisensulfür quantitativ in Eisenoxyd, Fe_2O_3; F.W.S.

Die Ferrosalze, FeX_2, gleichen im Allgemeinen den Magnesium-, Zink- und Manganosalzen, unterscheiden sich aber von letzteren durch die Eigenschaft, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen, wobei basische Ferrisalze gebildet werden. Aus dem gleichen Grunde dienen die Ferrosalze, cf. pag. 120, pag. 261 Anm. 3, sowie frisch gefälltes Ferrohydroxyd als Reductionsmittel. Und Oxydationsmittel verwandeln daher die Ferrosalze in Eisenoxyd- oder Ferrisalze, FeX_3[1]), in welchen das Eisen dreiwerthig fungirt.

So z. B. entsteht **Eisenchlorid,** $FeCl_3$, *Ferrichlorid* bei der Oxydation von Eisenchlorür mit Salpetersäure, oder besser, durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Salzes: $6\,FeCl_2 + 6\,ClH + 2\,NO_3H = 6\,FeCl_3 + 2\,NO + 4\,H_2O$, und, $FeCl_2 + Cl = FeCl_3$. Die bis zum spec. Gew. 1.67 (25°) concentrirte Lösung erstarrt bald zu einer gelben, krystallinen Masse von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, [Ferrum sequichloratum]; aus der bis zur

[1]) Die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd voll zieht sich nach dem Schema:

$$\begin{matrix} \overset{II}{Fe\,O} \\ Fe\,O \end{matrix} + O = \begin{matrix} \overset{III}{Fe = O} \\ Fe = O \end{matrix} \Big\rangle O$$

Es nehmen also 2 Mol. Eisenoxydul 1 At. Sauerstoff auf, um in 1 Mol. Eisenoxyd überzugehen; cf. die *Titration der Eisenoxydulsalze mit Permanganat;* pag. 319. — Erhitzt man eine Eisenvitriollösung mit Salpetersäure, so wird das Salz zu basischem Ferrisulfat oxydirt: I. $2\,NO_3H = 3\,O + 2\,NO + H_2O$; II. $6\,FeSO_4 + 3\,O + 3\,H\text{-}OH = 6\,Fe(SO_4)OH$. Wird nun die nöthige Menge Schwefelsäure zugefügt und eingedampft, so resultirt **schwefelsaures Eisenoxyd,** $Fe_2(SO_4)_3$, *Ferrisulfat:*

$$\begin{matrix} \overset{III}{Fe} = (SO_4) \\ Fe = (SO_4) \end{matrix} \Big\rangle\!\!\Big\langle \begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix} \Big\rangle (SO_4) = \begin{matrix} \overset{III}{Fe} = (SO_4) \\ Fe = (SO_4) \end{matrix} \Big\rangle (SO_4) + 2\,OH_2;$$

Darstellung des Liquor ferri sulfurici oxydati. Das Ferrisulfat bildet, wie das Aluminiumsulfat, mit Alkalisulfaten »Alaune«; cf. pag. 182.

Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisirt aber $FeCl_3 \cdot 3\,H_2O$ in sehr zerfliesslichen, gelbrothen rhombischen Tafeln. Eisenchlorid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.[1]) Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erhitzen von Eisen im Chlorstrom dargestellt; es sublimirt bei 280 bis 285° in schwarzen oder grünlich schillernden Blättchen, die an feuchter Luft zerfliessen.

Alkalien und Ammoniak fällen aus Ferrisalzlösungen einen voluminösen, braunrothen Niederschlag von **Eisenhydroxyd,** $Fe(OH)_3$, *Ferrihydroxyd*[2]), unlös-

[1]) Der officinelle Liquor Ferri sesquichlorati ist eine wässerige Lösung mit 29 Proc. des Salzes (10 Proc. Eisen). Die ätherische Chloreisentinctur [Tinctura Ferri chlorati aetherea], eine Lösung von 2.9 Theilen des Salzes in 100 Theilen Aether-Alkohol, enthält also 1 Proc. Eisen. Die Tinctur wird durch Belichten entfärbt, wobei sich Eisenchlorür, Chloral und Chloräthyl bilden; sie nimmt aber im Dunkeln allmählich wieder eine gelbliche Farbe an. — Eisenchloridlösung löst frisch gefälltes Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, in reichlicher Menge auf, indem basische Ferrichloride (Oxychloride) entstehen, [Liquor Ferri oxychlorati]; cf. pag. 181, Anm. Dialysirt man derartige Lösungen, so bildet sich eine braunrothe Flüssigkeit, welche Graham's lösliches Hydroxyd, $Fe(OH)_3$, enthält.

[2]) Auch geschlämmtes Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte alles Eisen als Hydroxyd, $Fe(OH)_3$; *Unterschied von den Ferro-, Zink- und Manganosalzen,* die durch Baryumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt werden! Ebenso wird durch Alkalicarbonate kein Ferricarbonat, welches letztere nicht existenzfähig ist, cf. pag. 179, Anm. 1, sondern Ferrihydroxyd ausgeschieden! Fügt man zu einer mit Soda möglichst neutralisirten Ferrisalzlösung Natriumacetat hinzu, so bildet sich unter Rothfärbung der Flüssigkeit Ferriacetat, z. B.: $FeCl_3 + 3\,C_2H_3O_2Na = Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3\,ClNa$, und beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als Hydroxyd, $Fe(OH)_3$, ab: $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3\,H\text{-}OH = Fe(OH)_3 + 3\,C_2H_4O_2$; *Trennung von Mangan und Zink*; cf. pag. 183.

Die mit Wein- oder Citronensäure versetzte Ferrisalzlösung verhält sich gegen Kalilauge, wie ein Aluminiumsalz; cf. l. c.; doch scheidet Schwefelammon aus einer derartigen Lösung Eisensulfür ab! Analog diesen verhindern die meisten nicht flüchtigen organischen Säuren, sowie mehrwerthige Alkohole (Glycerin, Mannit etc.) und die Zuckerarten die Fällung von Eisenhydroxyd durch Alkalien!

Mit Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, liefert Ferrihydroxyd den sog. »Eisenzucker«, $2\,Fe(OH)_3 \cdot C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 7\,H_2O$ [Ferrum oxydatum saccharatum], der sich in Wasser leicht auflöst. Der officinelle Sirupus Ferri oxydati ist eine Lösung von Eisenzucker in verdünntem Sirupus simplex.

lich im Ueberschuss der Fällungsmittel; frisch gefällt dient es als Gegengift bei Arsenvergiftungen; cf. pag. 262. Eisenhydroxyd bildet sich als braunrother Ueberzug beim »Rosten des Eisens«. Durch Erhitzen geht es über in **Eisenoxyd,** Fe_2O_3, *Ferrioxyd,* welches im Grossen bei der Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls als Nebenproduct gewonnen wird; cf. pag. 292. Es ist ein braunrothes amorphes Pulver, das nach starkem Glühen in Säuren nur schwierig sich auflöst. Durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat wird es in Säuren leicht löslich; cf. pag. 178.

Phosphorsaures Natrium erzeugt einen gelblichweissen voluminösen Niederschlag von **phosphorsaurem Eisenoxyd,** PO_4Fe, *Ferriphosphat,* leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.[1])

Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, gibt mit Ferrisalzen eine dunkelblaue Fällung von **Berlinerblau,** $[\overset{II}{Fe}(CN)_6]_3\overset{III}{Fe}_4$, löslich in Oxalsäure und weisaurem Ammonium. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd: $[Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12\,KOH = 3\,Fe(CN)_6K_4 + 4\,Fe(OH)_3$, weshalb das Berlinerblau als das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure betrachtet werden muss;[2]) *Nachweis der Ferrisalze.*

Mit Rhodankalium, CNSK, entsteht in Ferrisalzlösungen eine blutrothe Färbung: *Ferrirhodanid,* $Fe(CNS)_3$. Beim Ausschütteln mit Aether geht das Ferrirhodanid in den Aether mit schön rother Farbe über: *Aeusserst empfindliche Reaction auf Ferrisalze.*[3])

Schwefelwasserstoff bewirkt in Ferrisalzlösungen eine milchige Trübung — Schwefel, unter

[1]) Diese Reaction dient hauptsächlich zur Scheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden, indem man die mit Natriumacetat, sowie Eisenchlorid versetzte Lösung des Erdalkaliphosphates in Essigsäure verdünnt und kocht, wodurch die Phosphorsäure als Ferriphosphat, das überschüssige Eisen als Hydroxyd gefällt werden.

[2]) Ferricyankalium, $Fe(CN)_6K_3$, liefert mit Ferrisalzen keinen Niederschlag; es tritt nur dunklere Färbung der Flüssigkeit ein.

[3]) Rhodankalium färbt die oxydfreien Eisenoxydulsalze nicht; an der Luft wird die Mischung durch Oxydation des Ferrosalzes roth!

Entfärbung der Flüssigkeit, z. B.: $2\,FeCl_3 + H_2S = 2\,FeCl_2 + S + 2\,ClH$, Schwefelammon hingegen eine schwarze Fällung von Eisensulfür, FeS, gemengt mit Schwefel: I. $2\,FeCl_3 + (NH_4)_2S = 2\,FeCl_2 + S + 2\,ClNH_4$; II. $FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2\,ClNH_4$!

Das Eisenoxyd gleicht in seinem chemischen Verhalten am meisten dem Aluminium- und Chromoxyd. Wie die letzteren ist es eine nur sehr schwache Base, so dass die Lösungen seiner Salze, selbst seiner wasserlöslichen basischen Salze sauer reagiren; vgl. pag. 108, Anm. 2. Reductionsmittel führen die Eisenoxydsalze wieder in Eisenoxydulsalze über.[1])

Leitet man Chlor in eine Suspension von Ferrihydroxyd in Kalilauge oder schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter und zieht die Schmelze mit Wasser aus, so bildet sich eine rothe Lösung, aus der sich **eisensaures Kalium,** FeO_4K_2, *Kaliumferrat* in dunkelrothen, dem Chromat und Sulfat isomorphen Prismen abscheidet; das Eisen ist also in dieser Verbindung sechswerthig. Die dunkelrothe Lösung des Salzes zersetzt sich bald; auch existirt die Eisensäure nicht in freiem Zustande.

Mit Kohlenoxyd geht das Eisen eine flüchtige gasförmige Verbindung ein, **Eisenkohlenoxyd,** welche *Eisentetracarbonyl* zu sein scheint; cf. pag. 196.

Eisenverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme grün, in der Oxydationsflamme braun bis gelbroth, nach dem Erkalten fast farblos. Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr und Zerreiben der Schmelze mit Wasser liefern alle Eisenverbindungen ein schweres graues metallisches Pulver, das vom Magneten angezogen wird; *Nachweis des Eisens.*

---

[1]) Wichtig ist vor Allem die Umsetzung der Ferrisalze mit Akalijodiden: $FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + ClK + J$; $Fe_2(SO_4)_3 + 2\,KJ = 2\,FeSO_4 + K_2SO_4 + 2\,J$; es entspricht demnach *1 Fe : 1 J*; das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titrirt: *Jodimetrische Eisenbestimmung*. Nach K. Seubert verfährt man am besten derart, dass man auf 0.1 g gelösten Eisens 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, sowie 3 g Jodkalium hinzugibt und bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde stehen lässt. Die Reaction ist auch von Bedeutung für den Nachweis des Chlors neben Brom und Jod; cf. pag. 295, Anm. 1.

Nickel und Kobalt.

Ni = 58.5. Co = 58.7.

Die beiden Metalle finden sich in der Natur nur in Verbindungen: Arsennickel, $NiAs_2$, Speiskobalt, $CoAs_2$, Nickelglanz, NiAsS, Kobaltglanz, CoAsS, Nickelantimonglanz, NiSbS, Kupfernickel, NiAs, Kobaltnickelkies, $(CoNiFe)_3S_4$ etc. Die Abscheidung der Metalle aus ihren Erzen, in welchen sich dieselben meist isomorph vertreten und die gewöhnlich noch von Eisen, sowie Mangan begleitet werden, ist eine ziemlich umständliche; das schliesslich erhaltene Oxyd wird dann entweder durch scharfes Glühen mit Kohle oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

Das stark glänzende, fast silberweisse, sehr zähe Nickel hat, direct reducirt, das spec. Gew. 9.1, geschmolzen ein solches von 8.8. Es dient zur Herstellung von Legirungen, cf. pag. 101, Anm. 1, ferner wegen seiner silberhellen Farbe und Luftbeständigkeit zum Ueberziehen anderer Metalle: »Vernickelung«. Das metallische Kobalt besitzt eine röthlich weisse Farbe und ist dem Nickel sehr ähnlich; spec. Gew. 8.9. Beide Metalle sind magnetisch, schwer schmelzbar; sie lösen sich in nicht oxydirenden Säuren unter Wasserstoffentwickelung, in Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyden zu Oxydulsalzen, NiX_2, CoX_2[1]), in welchen

---

[1]) **Nickelchlorür,** $NiCl_2$, *Nickelochlorid,* krystallisirt mit 6 Mol. Wasser in grünen monoklinen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Kobaltchlorür, $CoCl_2$, *Kobaltochlorid,* bildet mit 6 Mol. Wasser rothe monokline Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Nickeloxydul, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Nickelonitrat,* krystallisirt in grünen monoklinen Tafeln.

Salpetersaures Kobaltoxydul, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Kobaltonitrat,* flache, rothe monokline Prismen, zerfliesst an der Luft; in der Analyse wird es als Löthrohrreagens benützt: »*Kobaltsolution*«.

Schwefelsaures Nickeloxydul, $SO_4Ni \cdot 7H_2O$, *Nickelosulfat,* grüne rhombische Prismen, ist isomorph mit den Sulfaten der Magnesium-Reihe und liefert Doppelsalze, $SO_4Ni \cdot SO_4R_2 \cdot 6H_2O$.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $SO_4Co \cdot 7H_2O$, *Kobaltosulfat,* dunkelrothe monokline Prismen, ändert beim Erhitzen seine Farbe nicht (siehe oben).

die beiden Metalle zweiwerthig fungiren; cf. pag. 150 ff. Die Nickelosalze sind wasserhaltig grün, wasserfrei aber gelb, die Kobaltosalze roth resp. blau[1]); nur das Kobaltosulfat ist wasserhaltig und wasserfrei rosenroth; ihre Lösungen reagiren sauer, weshalb Nickelo- und Kobaltooxyd schwache Basen sind.

Alkalien fällen aus Nickelosalzen apfelgrünes **Nickelhydroxydul,** $Ni(OH)_2$, *Nickelohydroxyd,* aus Kobaltosalzen zunächst blaues basisches Salz, CoX(OH), das mit mehr Alkali, namentlich beim Erwärmen in rosenrothes **Kobalthydroxydul,** $Co(OH)_2$, *Kobaltohydroxyd,*[2]) übergeht; im Ueberschuss des Fällungsmittels sind beide Niederschläge unlöslich. Beim Glühen an der Luft hinterlässt das Nickelohydroxyd, sowie die andern Nickeloxyde fein pulveriges hell graugrünes **Nickeloxydul,** NiO, *Nickeloxyd,* dagegen entsteht hellbraunes **Kobaltoxydul,** CoO, Kobaltooxyd nur beim Glühen des Hydroxyduls oder der anderen Oxyde in einem indifferenten Gase (N, CO_2); durch Glühen an der Luft erhält man schwarzes **Kobaltoxyduloxyd,** Co_3O_4.[3]) Werden die Oxyde im Wasserstoffstrom erhitzt, so resultirt metallisches Nickel resp. Kobalt; *Unterschied von Mangan.*

Ammoniak bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, dieselben Erscheinungen, wie Alkalien. Ueberschüssiges Ammoniak aber löst den Nickelniederschlag mit

---

[1]) Daher finden diese Salze auch Anwendung als »sympathetische Tinte« und zur Herstellung von »Chamäleonwetterbildern«. — Kobaltosalze ändern die rothe Farbe schon auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in Blau um!

[2]) Das Kobaltohydroxyd färbt sich an der Luft durch Oxydation braun, während das Nickelohydroxyd luftbeständig ist. Schon hierbei zeigt sich also der *charakteristische Unterschied des Co vom Ni,* dass ersteres bei gewissen Reactionen leicht in die Oxydform (dreiwerthiges Kobalt) übergeht, während das Nickel unverändert (zweiwerthig) bleibt. — Alkalicarbonate fällen aus Nickelosalzen grünliches, aus Kobaltosalzen violettrothes basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung; Analogie mit Magnesium und Zink.

[3]) Wird das Erhitzen über dem Gebläse im Porzellantiegel derart ausgeführt, dass die Verbrennungsgase nicht mit dem Tiegelinhalt in Berührung kommen, dann erhält man schwarzes Co_6O_6; F. W. S.

schön blauer, die Kobaltfällung mit rother, durch Oxydation rasch braun werdender Farbe;[1]) cf. pag. 109, Anm. 2.

Cyankalium erzeugt in Nickelosalzlösungen einen grünlichen Niederschlag von **Nickelcyanür,** $Ni(CN)_2$, *Nickelocyanid,* löslich in überschüssigem Cyankalium zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, unter Bildung von **Nickelcyanürcyankalium,** $Ni(CN)_2 \cdot 2\,CNK$, *Kaliumnickelocyanid,* welches beim Kochen seiner Lösung sich nicht verändert! Dagegen geht die Lösung des bräunlichen **Kobaltcyanürs,** $Co(CN)_2$, *Kobaltocyanides* in einem Ueberschuss von Cyankalium, nämlich das **Kobaltcyanürcyankalium,** $Co(CN)_2 \cdot 4\,CNK$, *Kaliumkobaltocyanid* beim Kochen leicht über in *Kobalticyankalium,* $Co(CN)_6K_3$: Die anfänglich braungrüne cyankalische Lösung wird beim Kochen rein gelb; aus derselben ist jetzt das Kobalt, ohne Zerstörung der Cyanverbindung, nicht mehr auf gewöhnliche Weise abscheidbar; cf. pag. 203 f.; *Trennung des Kobalts vom Nickel.*[2])

---

[1]) Unter Anwendung der Sulfate enthält die blaue ammoniakalische Nickellösung $NiSO_4 \cdot 4\,NH_3$, die rothe ammoniakalische Kobaltlösung $CoSO_4 \cdot 4\,NH_3$. Letztere nimmt an der Luft Sauerstoff auf und wird braun, indem das Kobalt unter Bildung von »*Kobaltiak-*« oder »*Kobaltaminsalzen*« aus der zweiwerthigen in die dreiwerthige Form übergeht; die entsprechende Nickellösung ist luftbeständig. Die normalen Chloride dieser Kobaltiake, welche eine sehr umfangreiche Körperklasse repräsentiren, bilden folgende Reihe:

Dichrokobaltchlorid, $CoCl_3 \cdot 3\,NH_3$
Praseokobaltchlorid, $CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$
Roseo- u. *Purpureokobaltchlorid,* $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$
Luteokobaltchlorid, $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$.

[2]) Cf. pag. 204, Anm. 1. — Zur qualitativen Trennung benützt man Natronlauge und Bromwasser, welche aus der cyankalischen Lösung das Nickel als schwarzes Nickelihydroxyd, $Ni(OH)_3$, abscheiden: I. $Ni(CN)_2 \cdot 2\,CNK + 8\,Br = NiBr_3 + 4\,BrCN + 2\,BrK$, II. $NiBr_3 + 2\,NaOH = Ni(OH)_2 + 2\,BrNa$, III. $2\,Ni(OH)_2 + OBrNa + H\text{-}OH = 2\,Ni(OH)_3 + BrNa$. Quantitativ fällt man mit geschlämmtem Quecksilberoxyd: $Ni(CN)_2 \cdot 2\,CNK + HgO + H_2O = Ni(OH)_2 + Hg(CN)_2 + 2\,CNK$; und $Ni(CN)_2 \cdot 2\,CNK + HgO + H_2O = Ni(CN)_2 + Hg(CN)_2 + 2\,KOH$. Der aus $Ni(OH)_2$ und $Ni(CN)_2$ bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und geglüht: NiO; aus dem Filtrat fällt man das Kobalt mittelst Mercuronitrat:

Fügt man zur Lösung der Nitrate essigsaures Natrium, etwas Essigsäure und Kaliumnitrit, oder besser ein molekulares Gemenge von Natriumnitrit mit Chlorkalium, so fällt beim Erwärmen gelbes **salpetrigsaures Kobaltoxydkalium,** $Co(NO_2)_3 \cdot 3\,NO_2K$, *Kobaltikaliumnitrit,* Fischer'sches Salz, unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxyd, NO,[1]) während etwa vorhandenes Nickel in Form von *Nickelokaliumnitrit,* $Ni(NO_2)_2 \cdot 4\,NO_2K$, gelöst bleibt: *Trennung des Kobalts vom Nickel.*

Alkalilaugen und Bromwasser rufen schwarze Fällungen von **Nickelhydroxyd,** $Ni(OH)_3$, *Nickelihydroxyd,* resp. **Kobalthydroxyd,** $Co(OH)_3$, *Kobaltihydroxyd,* hervor; diese Verbindungen, in welchen das Nickel und Kobalt dreiwerthig fungirt, entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor.[2])

Betreffs **Kohlenoxydnickel** vergl. pag. 196.

Schwefelammon fällt schwarzes **Nickelsulfür,** NiS, *Nickelosulfid,* resp. **Kobaltsulfür,** CoS, *Kobaltosulfid,* welche Niederschläge in kalter, 4procentiger Salz-

---

$Co(CN)_6K_3 + 3\,NO_3Hg = Co(CN)_6Hg_3 + 3\,NO_3K$; das abfiltrirte kobalticyanwasserstoffsaure Quecksilberoxydul, $Co(CN)_6Hg_3$, hinterlässt beim Glühen Co_3O_4 resp. Co_5O_6. Auch diese Trennung beruht auf der Umwandlung einer Kobalto- in eine Kobaltiverbindung!

[1]) Da durch den Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit freie salpetrige Säure enthält, führt letztere das Kobaltosalz über in Kobaltisalz, wobei Stickoxyd entwickelt wird:

$$\text{I.}\quad \overset{\text{II}}{Co}\begin{cases} + NO_3 + K|NO_2 \\ + NO_3 + K|NO_2 \\ + NO_2 | H \\ + NO- | OH \end{cases} = \overset{\text{III}}{Co}\begin{matrix} - NO_2 \\ - NO_2 \\ - NO_2 \end{matrix} + NO + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad \overset{\text{III}}{Co}(NO_2)_3 + 3\,NO_2K = \underset{\text{Kobaltikaliumnitrit.}}{\overset{\text{III}}{Co}(NO_2)_3 \cdot 3\,NO_2K}.$$

[2]) **Nickeloxyd,** Ni_2O_3, und **Kobaltoxyd,** Co_2O_3, hinterbleiben beim Erhitzen der entsprechenden Nitrate als schwarze Pulver; die Körper besitzen mehr den Charakter von Superoxyden und sind sehr schwache, unbeständige Basen.

säure nahezu unlöslich sind:[1]) *charakteristisch für Ni und Co!*

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird von Nickelverbindungen in der Oxydationsflamme bräunlichgelb, in der Reductionsflamme durch Metallausscheidung grau gefärbt, Kobaltverbindungen geben hingegen nur blaue[2]) Perlen. Mit Soda, auf Kohle vor dem Löthrohr erhält man graue magnetische Metallpulver; *Nachweis von Ni und Co.*

Von den übrigen Metallen der VIII. Gruppe besitzt das

Platin

Pt = 194.5

die grösste Bedeutung, da Platin-Gefässe für chemische Arbeiten, sowohl im Laboratorium (Tiegel, Schalen etc.), als auch im Grossbetrieb (Platin-Apparate zur Darstellung concentrirter Schwefelsäure u. a.) unentbehrlich geworden sind. In der Natur findet sich das Platin verhältnissmässig selten und stets gediegen als »Platinerz«, dessen kleine Körner im angeschwemmten Sande des Ural, in Brasilien, Kalifornien, Australien, auf der Insel Sumatra vorkommen.[3]) Zur Darstellung des Platins

[1]) Diese Eigenschaft dient zur qualitativen Trennung des *Ni* und *Co* vom *Al, Cr, Fe, Zn, Mn.* Schwefelwasserstoff fällt *Ni* und *Co* nur aus essigsaurer Lösung, nicht aber aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung; *Trennung von Zink* nach Zimmermann. Da *NiS* und auch *CoS* in Schwefelammon, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, colloïdal sich lösen, so fällt man quantitativ nach folgendem Verfahren: Zur reichlich mit Ammonnitrat versetzten Nitratlösung fügt man nur so viel Ammoniak hinzu, dass eben gerade ein Farbenumschlag eingetreten ist, und fällt siedend heiss mit Schwefelwasserstoff. Die abfiltrirten und im Platintiegel mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid eingedampften Sulfide ergeben beim Glühen des Erhitzungsrückstandes über dem Gebläse quantitativ *NiO* und *CoO*; F. W. S.

[2]) Kobalt ertheilt auch Glasflüssen diese Blaufärbung; so ist Smalte gepulvertes Kaliumkobaltosilicat, das als blaue Farbe Verwendung findet. — Ueber Thénard's Blau vgl. pag. 181, Anm. 1 und über Rinmann's Grün pag. 153, Anm.

[3]) Das Platinerz enthält gewöhnlich Platin (50 bis 80 Proc.), Palladium (bis zu 2 Proc.), Iridium (bis zu 7 Proc.), Osmium (bis zu 1½ Proc.), Ruthenium (bis zu 1½ Proc.), ferner noch andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

behandelt man Platinerz mit Königswasser, versetzt die saure Lösung mit Salmiak und glüht den getrockneten Niederschlag von Platinsalmiak, $PtCl_6(NH_4)_2$; das zurückbleibende poröse Metall, der Platinschwamm, wird dann stark zusammengepresst und im glühenden Zustande ausgehämmert, oder man schmilzt das Platin im Kalktiegel vermittelst Knallgas und giesst das geschmolzene Platin in Formen.[1]) Das Platin hat eine zinnweisse Farbe, ist vollkommen luftbeständig, schmilzt nur im Knallgasgebläse; spec. Gew. 21.5. In Säuren, abgesehen von Königswasser, ist es unlöslich. Aetzalkalien, Aetzbaryt, Silber-, Zinn-, Blei-, Arsen-, Antimon-, Wismuthverbindungen etc. dürfen jedoch nicht in Platin-Gefässen erhitzt werden, da sie letztere stark angreifen resp. zerstören. Platin hat, besonders in fein vertheiltem Zustande, die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten. Platinschwamm kommt in Knallgas bald in's Glühen und entzündet das Gasgemisch; Wasserstoff entzündet sich beim Leiten auf Platinschwamm; cf. pag. 45; in Gegenwart von fein vertheiltem Platin verbindet sich Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei 100° zu Schwefeltrioxyd; cf. pag. 287, Anm. 1[2]).

Platinchlorid, $PtCl_4$, *Platinichlorid,* das wichtigste Platinsalz, dient meist als Ausgangsmaterial für die übrigen Platinverbindungen. Beim Abdampfen der Lösung des

---

[1]) Beim Auskochen des Platinerzes mit Königswasser gehen Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und etwas Iridium in Lösung, ungelöst bleiben metallische Körner oder Blättchen des Osmiridiums; cf. pag. 321, Anm. 2. Auf Zusatz von Salmiak fällt das Iridium zusammen mit dem Platin als Doppelchlorid, $RCl_6(NH_4)_2$, aus, weshalb das so dargestellte Platin stets iridiumhaltig ist. Neuerdings schmilzt man auch zur Gewinnung des Platins das Platinerz direct in einem Kalktiegel durch das Knallgasgebläse, wobei eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium zurückbleibt, während die übrigen Gemengtheile des Platinerzes sich entweder verflüchtigen oder vom Kalk des Tiegels aufgesaugt werden. Die so erhaltene Legirung ist härter als reines Platin und wird selbst von Königswasser nur schwierig angegriffen.

[2]) In noch erhöhtem Masse besitzt diese absorbirende Eigenschaft das Platinschwarz, welches man durch Kochen von Platinchloridlösung mit Traubenzucker und viel Natriumcarbonat als schwarzes Pulver erhält.

Metalls in Königswasser hinterbleibt **Platinchlorwasserstoffsäure,** $PtCl_6H_2 \cdot 6H_2O$, braunrothe, sehr zerfliessliche Prismen, welche Verbindung gewöhnlich »Platinchlorid« genannt wird[1]); cf. pag. 76, Anm. 4. Die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, die *Chloroplatinate,* sind theilweise in Wasser sehr schwer löslich, wie das gelbe, octaëdrische $PtCl_6K_2$, $PtCl_6(NH_4)_2$; letzteres hinterlässt beim Glühen Platinschwamm: *Nachweis des Platins.*

Platinsäure, $Pt(OH)_4$, *Platinihydroxyd* stellt man dar durch Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge und darauffolgende Fällung mit Essigsäure; es ist ein gelblicher Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge zu Natriumplatinat und in Säuren zu Platinisalzen löst; gelindes Erhitzen führt ihn über in schwarzes pulveriges **Platindioxyd,** PtO_2.[2])

Bei 200° verwandelt sich Platinchlorid in **Platinchlorür,** $PtCl_2$, *Platinochlorid,* ein in Wasser unlösliches grünes Pulver.[3])

Mit Alkalien erwärmt geht es in *Platinohydroxyd,* $Pt(OH)_2$, über, welches durch behutsames Erhitzen graues *Platinooxyd,* PtO, liefert. Aus der Lösung des Platinchlorürs in Cyankalium krystallisirt **Platinocyankalium,** $Pt(CN)_4K_2 \cdot 3H_2O$, in grossen, prachtvoll dichroïtischen Prismen; im durchfallenden Lichte erscheinen dieselben gelb, im auffallenden blau. Die entsprechende **Platinocyanwasserstoffsäure,** $Pt(CN)_4H_2$, krystallisirt in goldgelben Nadeln; cf. pag. 204; ihre Salze mit Metallen der alkalischen Erden und Schwermetallen sind ebenfalls durch wunderbares Farbenspiel ausgezeichnet.

---

[1]) Das eigentliche Platinchlorid, $PtCl_4 \cdot 5H_2O$, rothe, luftbeständige Krystalle, erhält man aus der gelbrothen Lösung, welche entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure, wobei zugleich Chlorsilber und Silberplatinchlorid gefällt werden.

[2]) Schwefelwasserstoff fällt aus Platinchlorid schwarzes **Platindisulfid,** PtS_2, welches sich in Schwefelalkalien zu *Sulfoplatinaten* auflöst; *Nachweis des Pt.*

[3]) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhält man eine Reihe interessanter *Platinaminverbindungen,* $Pt(NH_3)_2X_2$, $Pt(NH_3)_2X_4$, $Pt(NH_3)_4X_2$, $Pt(NH_3)_4X_4$, deren Constitution aber noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Register.

Anw.	bedeutet	Anwendung	Nachw.	bedeutet	Nachweis
Best.	„	Bestimmung	Prüf.	„	Prüfung
Bild.	„	Bildung	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt
Const.	„	Constitution	Siedep.	„	Siedepunkt
Dampfd.	„	Dampfdichte	Untersch.	„	Unterschied
Darst.	„	Darstellung	Verb.	„	Verbindung
Eig.	„	Eigenschaften	Verh.	„	Verhalten
Einw.	„	Einwirkung	Vork.	„	Vorkommen
Gewg.	„	Gewinnung	Zers.	„	Zersetzung
Lösl.	„	Löslichkeit	Zus.	„	Zusammensetzung.

Absaigerung: 268$_5$.*)
Acetylen: 190 f., Const. 190$_2$, Zers. 191.
Achat: 208. [
Acidimetrie: 73$_2$.
Acidum arsenicosum· 260.
Acidum boricum. s. boracicum: 173.
Acidum chromicum: 294.
Acidum hydrochloricum: 303.
Acidum nitricum: 244.
Acidum nitricum fumans: 245.
Acidum phosphoricum: 255.
Acidum phosphoricum glaciale: 257.
Acidum sulfuricum: 290.
Acidum sulfuricum fumans: 292.
Ackerboden, Bild. von Salpeter im:
Additionsproducte: 71$_4$. [79$_3$.
Aequivalent-Gewichte: 9$_1$, 11, 14, 18.
Aerugo nobilis: 102.
Aetherwirbel: 36$_1$.
Aethiops martialis: 327$_1$.
Aethiops mineralis: 166.
Aethylen: 190, Const. 190$_2$, Zers. 191.
Aetzalkalien: Verh. beim Erhitzen 71.
Aetzammoniak: 236.
Aetzbaryt: 140.
Aetzen, von Glas: 300.
Aetzkali: 70 f.
Aetzkalk: 127.
Aetznatron: 93$_3$.
Affinität: 3, 47$_1$, 53.
Alabaster: 133.
Alaun: Bild. 76, 182 f., Gewg. 182$_2$.
Alaune: 76$_2$, 182$_1$.
Alaunschiefer: 182$_2$.
Alaunstein: 182$_2$, 183.
Albit: 184.
Alcali fixum: 236$_3$.
Alcali volatile: 236$_3$.
Aldebaran: Spectrum 6$_2$.
Alfénide: 101$_1$.
Algarothpulver: 265.
Alkalibromate: Bild. 310.
Alcalicarbonate: Verh. beim Erhitzen 82.

*) Die beigedruckte kleine Ziffer bedeutet die betr. Anmerkung.

Alkalicarbonate: Verh. ihrer Lösung gegen Chlor 305 1.
Alkalicarbonate, primäre: Prüf. auf secundäre 164 2.
Alkalichlorate: Bild. 306.
Alkalichlorite: Bild. 306.
Alkalichromite: 297, Verh. 297 1.
Alkalicyanide: Eig. 202.
Alkalien: Trennung von Magnesium 141 1, 147 3.
Alkaligermanate: 214 2.
Alkalihypobromite: Bild. 310.
Alkaliïridiumchloride: 321 2.
Alkali-Manganosulfate: 314 2.
Alkalimetaantimonite: 266, Verh. gegen Silberlösung 266 1.
Alkalimetaarsenite: 262.
Alkalimetalle: Eig. 64, Charakteristik 65.
Alkalimetrie: 73 2.
Alkalinitrite: Bild. 248, Const. 248 2.
Alkaliplumbite: 224, Bild. 224 3.
Alkalipyroantimonate: Bild. 266 4.
Alkalisilicate: Eig. 136 3, Bild. 205.
Alkalisulfantimonate: 267 1.
Alkalisulfantimonite: 267 1.
Alkalisulfate: Verh. 291.
Alkalisulfostannate: Bild. 221, Const. 221 1.
Alkalitrihalogenide: Const. 312 1.
Alkalizinkat: Bild. 152.
Alkohol: Bild. 197.
Alkohole, mehrwerthige: Verhinderung der Eisenhydroxydfällung 332 2.
Allotropie: 188 1.
Alumen: 182.
Alumen ustum: 183.
Aluminate: 168 4, Bild. 179, Eig.-Verh. 179 4.
Aluminit: 182 Anm.
Aluminium: Stellung im System 168 f., Vork. Gewg. Eig. 177, Trennung von *Mn* u. *Zn* 179 1, Nachw. 181 1, Trennung von *Mn* u. *Zn* 183.
Aluminiumacetat: 183 1.
Aluminiumbronce: 101 1, 178.
Aluminiumchlorid: 179 3.
Aluminiumchlorwasserstoffsäure: 179 3
Aluminium-Doppelsilicate: 177, 184.
Aluminiumfluorid: Lösl. 300 Anm.
Aluminium hydratum: 179.
Aluminium hydroxyd: 179, Verh. 179 1, colloïdales 180.
Aluminiumhydroxyd: Metaform 180 Anm.
Aluminium-Kalium-Alaun: 182 f.
Aluminiumoxyd: 178, Verh. 178 3.
Aluminiumphosphat: 184.
Aluminium-Reihe: 186 f.
Aluminiumsalze: 179.
Aluminiumsilicat: 184.
Aluminiumsulfat: 181, Eig. 181 1.
Aluminium sulfuricum: siehe Aluminiumsulfat 181.
Alunit: 183.
Amalgamationsverfahren: 112 1.
Amalgame: 157.
Ameisensäure: Bild. 329 1.
Amethyst: 208.
»Amido«-Gruppe: 242 4.
Ammoniak: Oxydation durch Bacterien 79 3, Einw. auf Kupfersalze 109 f., auf die Vitriole 109 2, Nachw. durch *Nessler's* Reagens 165 2, Vork. 230, Best. in der Luft 233 2, Vork. Bild. 234, Gewg. 235, Nachw. Eig. Best 236, Verflüssigung 236 1, Ammoniumtheorie 237 3, Nachw. 241, Best. 241 2.
Ammoniakadditionsproducte: der Vitriolmetalle: 109 2.
Ammoniakflüssigkeit: 236.
Ammoniaksodaprocess: 95.
Ammoniumalaun: 182 1.
Ammoniumamalgam: 237, Darst. Eig. 237 2.
Ammoniumarsenmolybdat: 261 1.
Ammonium bromatum: siehe Ammoniumbromid 238.
Ammoniumbromid: 238.
Ammoniumcarbamat: 239.
Ammoniumcarbonat: 238 f., Verh. gegen Wasser 239 1.
Ammoniumcarbonate: Bild. 235.
Ammoniumcarbonat, normales: 238 5.
Ammoniumcarbonat, primäres: 238 f., Bild. 239 Anm.
Ammonium carbonicum: siehe Ammoniumcarbonat 238 f.

Ammonium chloratum: siehe Ammoniumchlorid 238.
Ammonium chloratum ferratum: 238.
Ammoniumchlorid: 238.
»Ammonium«-Gruppe: 237, Theorie 237 3.
Ammoniumhydrosulfid: 240.
Ammoniumhydroxyd: 96 2, 236, Const. 237 1.
Ammoniumjodid: 238 4.
Ammoniummagnesiumarsenat: 148 2, Bild. 261.
Ammoniummagnesiumcarbonat: 147 3.
Ammoniummagnesiumchlorid: 146 Anm.
Ammoniummagnesiumphosphat: Vork. 145, Eig. Bild. 148, 255.
Ammoniummagnesiumsulfat: 146 Anm.
Ammoniummanganochlorid: 314 3.
Ammoniummanganophosphat: 315 1.
Ammoniummolybdat: 272 1.
Ammonium-Natrium-Phosphat, secundäres: 239.
Ammoniumnitrat: Bild. 151, 218 3, Anw. 219 3, Darst. Eig. 234 2.
Ammoniumnitrit: Verh. beim. Erhitzen 231, Const. 231 1, Vork. in der Luft 234, Bild. 234 f., Darst. Eig. 235 1.
Ammoniumphosphate: 240 1.
Ammoniumphosphomolybdat: 256.
Ammoniumplatinchlorid: 241, Verh. beim Glühen 241 1.
Ammoniumpolysulfide: 240, Reactionen 240 2.
Ammoniumsalze: 237, Theorie 237 3, Verh. 242.
Ammoniumsulfarsenat: Bild. 263 3.
Ammoniumsulfat: Doppelsalze mit Vitriolen 108 2.
Ammoniumsulfat: 238 1.
Ammoniumsulfhydrat: 240, Darst. 240 2.
Ammoniumsulfid: 240.
Ammoniumsulfit: 238 1.
Ammoniumsulfostannat: 218 2.
Ammoniumtartrat, primäres: 241.
Analyse: chemische 9 2, 11.
Anatas: 186 1.
Angerer's Sublimatpastillen: 162 3.
Anglesit: 222.
Anhydrit: 133.
Anhydrosäuren: 209.
Anlauffarben: 324 Anm.
Anthracit: 188, 189 1.
Antichlor: 287 Anm.
Antidotum Arsenici: 262.
Antimon: Stellung im System 229 f., Trennung von Arsen 264 1, Vork. Darst. Eig. 264 f., Untersch. von *Bi* 266 Anm., Trennung von *Sn* 266 4, Best. 266 6, Trennungen 267 1, Nachw. 268, 268 4.
Antimonchlorid: 266, Darst. Eig. 266 3, Nachw. 266 5.
Antimonchlorür: Bild. Darst. Eig. 265, Verh. 266 2.
Antimonigsäureanhydrid: 265, 266 2.
Antimonium crudum: 267.
Antimonoxyd: Bild. Darst. Eig. 265, Krystallform, Dampfd. 265 2, Verh. gegen Silberlösung 266 1.
Antimonpentachlorid: Bild. 265, Darst. Eig. 266, 266 3, Nachw. 266 5.
Antimonpentasulfid: 267 f., Lösl. in Salzsäure 268 3.
Antimonpentoxyd: 266, Nachw. 266 5.
Antimonsäureanhydrid: 266, Nachw. 266 5.
Antimonsalze, basische: 265 3.
Antimonsilber: 260 1.
Antimonspiegel: Bild. Verh. 260 1.
Antimonsulfid: 267 f., Lösl. in Salzsäure 268 3.
Antimonsulfide: Verh. 268 2.
Antimonsulfür: 267, Verh. 267 1.
Antimontetroxyd: 266, Anw. 266 6.
Antimontrichlorid: Bild. Darst. Eig. 265.
Antimontrisulfid: 267, Verh. 267 1.
Antimonwasserstoff: Verh. 260 1, Eig. 265.
»Antimonyl«-Gruppe: 265 3.
Antimonzinnober: 267.
Apatit: 135, 250.
Aqua amygdalarum amararum: 52 Anm.

Aqua Calcariae: 128.
Aqua chlorata: 301, Eig. 301 4.
Aqua Cinnamomi: 52 Anm.
Aqua destillata: 51.
Aquae destillatae: 51 2.
Aqua Foeniculi: 52 Anm.
Aqua Goulardi: 224 1.
Aqua hydrosulfurata: 282.
Aqua Menthae piperitae: 52 Anm.
Aqua phagedaenica nigra: 160 1.
Aqua phagedaenica rubra: 163 Anm.
Aqua Plumbi: 224 1.
Aqua Regis: 120 1, 245.
Aqua Rosae: 52 Anm.
Arbor Dianae: 158 1.
Argentan: siehe Neusilber 101 1.
Argentum foliatum: 114 1.
Argentum nitricum: 115 f.
Argentum nitricum mitigatum: 116.
Argilla: 184.
Argyrodit: 213.
Arragonit: 132, Bild. 132 1.
Arrhenius' Hypothese: 91 1.
Arsen: Stellung im System 229 f., Vork. Darst. Eig. 258 f., Analogie mit Schwefel 258 1, Dampfd. 258 2, Verh. 259, Best. 261, Trennungen 263 3, Scheidung von Antimon
Arsenate: 263 1. [264 1.
Arsenblüthe: 258.
Arseneisen: 260.
Arsenflecke: Bild. Eig. 259.
Arsenige Säure: Anw. zur Darst. von Cuprooxyd 104, Reduction durch Zinnchlorür 216 2, Bild. 261, Verh. 261 1, Titration 262 4.
Arsenigsäureanhydrid: 260, Dampfd. 260 2, Untersch. von Arsensäure Verh. 261 1.
Arsenigsaures Kalium: siehe Kaliummetaarsenit 84.
Arsenigsaures Silber: Bild. 260, 261 1, 262.
Arsenik, weisser: 260.
Arsenikglas: 260.
Arsenite: 262.
Arsenkies: 258, 260.
Arsennickel: 335.
Arsenpentasulfid: Bild 263 3, Darst. Eig. 264.
Arsenpentoxyd: 263.
Arsensäure: Bild 259 1, Untersch. von Arsentrioxyd, Verh. gegen salzsaure Jodkaliumlösung, gegen Schwefelwasserstoff 261 1, Verh. gegen Magnesiamixtur und salpetersaure Molybdänlösung 261 1, Reduction durch Eisenchlorür 261 3, Eig. 262 f., Verh. gegen Schwefelwasserstoff 264 1.
Arsensaures Silber: 261 1.
Arsensilber-Silbernitrat: 260 1.
Arsenspiegel: Bild. Eig. 259 f.
Arsensulfid: 264.
Arsensulfür: 263, Verh. Umwandlung in Arsensulfid 263 3.
Arsentetroxyd: 263.
Arsentrichlorid: Bild. 261, Darst. Eig. 261 2.
Arsentrioxyd: Einw. auf Salpetersäure 248 1, Bild. 259 f., Gewg. Eig. 260, Dampfd. 260 2, Untersch. von Arsensäure, Verh. gegen Jod, gegen Schwefelwasserstoff 261 1, Reduction von Kupferoxyd, Kakodylreaction 261 1, Titration 262 4.
Arsentrisulfid: 263, Verh., Umwandlung in Pentasulfid 263 3.
Arsenwässer: 51.
Arsenwasserstoff: 259, Reindarst. 259 2, quantitative Bild. 259 3, Untersch. von $Sb H_3$ 259 f., Verh. gegen Silberlösung 260 1.
Arsenwasserstoff, fester: 260 1.
Asbest: 144.
Aschen: 314 1.
Asphalt: 188.
Athmung: 46 1, 275.
Atmosphärische Luft: Zus. 230 f., Gewichts-Zus. 231 2, gasometrische Methode 232 Anm., Gehalt an Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak 233 f., Lösl. in Wasser
Atom-Analoga: 25. [233 1.
Atome: atomistische Hypothese 2 1, 3 3, 9 1, 10 2, 12 ff.
Atom-Gewichte: 4 (Tabelle), 4 1 Best. 12 ff., 32, Definition 18, Best., Correction durch das periodische System 33 ff., Best. von *Stas* 35 1.

Atom-Volum: Periodicität 23 Anm.
Atomwärme: 17.
Aufschliessen: Anw. von Kaliumnatriumcarbonat 142₂, 300.
Aufschliessen, der Silicate: 206₂.
Augite: 144.
Aurate: 122.
Aurichlorid: 121.
Aurihydroxyd: 122.
Aurioxyd: 122.
Auripigment: 258.
Aurisulfid: 122.
Aurochlorid: 123.
Aurocyanid: 123.
Aurojodid: 123₁.
Auro-Natrium chloratum: 121.
Aurooxyd: 123.
Aurum foliatum: 120.
Aurum musivum s. mosaïcum: 221.
Aussaigern: 267.
Avogadro's Gesetz: 12, 14₁, 18₁.
Azoïmid: 243.
Azote: 230₃.

Banca-Zinn: 214.
Barytwasser: Einw. auf Strontiumsalze 138₂, Eig. 141, Anw. 141₁.
Baryum: Trennung von Strontium 129₄, Vork. Eig. 139 f., Stellung im System 124 f., 139₂, Trennung von Calcium 140₁, von Strontium 141₃, 142₂, Nachw. 142₃, 144.
Baryumcarbonat: Verh. beim Erhitzen 127₂, 140 Anm., Eig. 142.
Baryumcarbonat, geschlämmtes: Anw. als Reagens 179₁.
Baryumchlorid: 141, Darst. 141₃.
Baryumchromat: Unlösl. 140 Anm., Eig. 142₄, 295, Verh. 296₁.
Baryumhydrosulfid: 141₃.
Baryumhydroxyd: Verh. beim Erhitzen 127₄, Eig. 140 f., Verh. 140 Anm., Bild. 140₂.
Baryumhypophosphit: 252₂.
Baryumnitrat: 140, Darst. 140₁.
Baryumoxalat: 143 Anm.
Baryumoxyd: 140.
Baryumphosphat, primäres: 143₂.
Baryumphosphat, secundäres: 143. Verh. gegen Salpetersäure 143₂.
Baryumphosphat, tertiäres: 143, Bild. 143₁, Verh. gegen Salpetersäure 143₂.
Baryumsulfat: Verh. 140 Anm., Eig. 142, Verh. gegen Alkalicarbonate 142₂.
Baryumsulfid: 141₃.
Baryumsulfit: 286₁.
Baryumsuperoxyd: Eig. 60₁, Darst. Eig. 141, Anw. 274₃.
Baryumsuperoxydhydrat: 141₂.
Basen: 58, 72₂.
Bauxit: 177, 181, 182₂.
Beinschwarz: 189₁.
Beizen: 181.
Bengalisches Feuer: 138₁.
Benzoylazoïmid: Anw. 243₁.
Bergkrystall: 208.
Berlinerblau: 333.
Berthelot's Satz: 53 Anm.
Beryll: 124₁.
Beryllium: 34, 124, Eig. Verh. 124₁, ₂.
Berylliumcarbonat: 124₂.
Berylliumchlorid: 124₂.
Berylliumhydroxyd: 124₂.
Berylliumoxyd: 124₁, ₂.
Berylliumsulfat: 124₂.
Bessemer-Process: 323 Anm.
Bettendorf'sche Reaction: 262.
Biscuit-Porzellan: 184₂.
Bismuthum: 268.
Bismuthum subnitricum: 269, Bild. 269₄.
Bismuthylchlorid: 269₄.
Bisulfit-Lösung: 286₁.
Bittererde: 145.
Bittermandelwasser: 52 Anm.
Bittersalz: 147.
Bitterwässer: 50, 147.
Blanc fix: 142.
Blattgold: 120.
Blattsilber: 114₁.
Blaues Ultramarin: 185₁.
Blausäure: Titration 117 Anm., nach *Liebig* 118₁, 202, Giftigkeit 202₃, Darst. 329, Reactionsverlauf, Verseifung 329₁.
Blei: Stellung im System 186 f., 212 f.; Vork. Gewg. Eig. 222 f., Lösl. in Essigsäure 223₂, Nachw. 225 f.,

Trennung von *Bi* 225$_2$, Trennungen 227$_1$, Nachw. 228.
Bleiacetat: 224$_1$, Anw. 278$_1$.
Bleiacetat, basisches: 224$_1$.
Bleiasche: 222.
Bleibaum: 228.
Bleicarbonat, basisches: 226.
Bleichkalk: 130 f.
Bleichlorid: 225, Verh. 225$_1$.
Bleichlorid, basisches: Bild. 225$_1$.
Bleichlorwasserstoffsaures Ammonium: 228 Anm.
Bleichromat: 226, Verh. 226$_1$, 295, Verh. 296$_1$.
Bleichromat, basisches: 226$_1$.
Bleidioxyd: 227.
Bleiessig: 224$_1$.
Bleiglätte: 223.
Bleiglanz: Silbergehalt 112, 113 Anm. 222.
Bleihydroxyd: Lösl. 223$_1$, 224, Verh. 224$_2$.
Bleijodid: 225.
Bleikammer: 288$_2$.
Bleikammerkrystalle: 289 Anm.
Bleikammerprocess: Erklärung 289$_1$.
Bleinitrat: 223.
Bleioxyd: 213, Darst. Eig. 223, Lösl. 223$_1$.
Bleipapier: Anw. 282.
Bleiröhren: Anw. 223$_1$.
Bleisäure: 212. Const. 212$_1$, Darst. Eig. 228.
Bleisaures Kalium: 228$_1$.
Bleisalze: 223 f.
Bleischrot: Gehalt an Arsen 258.
Bleistifte: Herstellung 188$_3$.
Bleisulfat: 225, Verh. 225$_2$ und $_3$, Verh. 291$_3$.
Bleisulfid: 227, Verh. 227$_1$.
Bleisulfochlorid: 227 Anm.
Bleisulfonitrat: 227 Anm.
Bleisuperoxyd: Eig. 60$_1$, Darst. Eig. 227, Bild. 277, Verh. gegen Schwefligsäure 285, Anw. zur *W. Crum*'schen Reaction 318$_2$.
Bleitetraäthyl: 228$_1$.
Bleitetrachlorid: 227, Verh. 227$_3$, Darst. Eig. 228 Anm.
Bleiwasser: 224$_1$.
Bleiweiss: 226, Const. 226$_2$, Gewg. 226$_3$.
Bleizucker: 224$_1$.
Blenden: Vork. 278 f.
Blumendraht: Anw. 319$_1$, 325.
Blutkohle: 189$_1$.
Blutlaugensalz, gelbes: siehe Ferrocyankalium, 328, Gewg. 328$_2$, Verh. 329 Anm., Einw. auf Ferrosalze 330, auf Ferrisalze 333.
Blutlaugensalz, rothes: siehe Ferricyankalium; Darst. 330, Einw. auf Ferrosalze 330, auf Ferrisalze 333$_2$.
Bodenarten: 314$_1$.
Böhmisches Glas: 137$_1$.
Bolus alba: 184.
Bor: Stellung im System 168, Verb. mit Phosphorsäure 168$_4$, Vork. Eig. 172 f., Verb. 173 ff., Nachw. 174.
Boracit: 172.
Borate: Nachw. 174, Untersch. von Borsäure 174$_3$, Eig. 176.
Borax: 97 f., Vork. 172, Verh. 173, Eig. 176$_4$.
Boraxperlen: 176$_4$.
Borchlorid: 175.
Borfluorid: 168, Darst. 175 f., Eig. 176, Bild. 300.
Borfluorwasserstoffsäure: Const. 121$_3$, Darst. Eig. 176, Const. 176$_2$.
Borkrystalle: 172$_2$.
Borocalcit: 172.
Borsäure: Vork. Bild. 172, Eig. 173, Nachw. 174, Untersch. von Boraten 174$_3$.
Borsäureanhydrid: 173.
Borsäure-Triäthyläther: Bild. 174$_2$.
Borsaures Kalium, meta- und tetraborsaures: 84$_1$.
Borsaures Natrium (Borax): 97 f.
Borstickstoff: 172$_4$.
Bortrioxyd: Bild. 172, Eig. 173, 175.
Borwasserstoff: 173.
Bournonite: 267, Const. 267$_2$.
Brauneisenstein: 322.
Braunit: 314.
Braunkohle: 188, 189$_1$.
Braunstein: Anw. bei der Glasfabri-

kation 137₁, Verh. geg. Schwefligsäure 285 Anm., Verh. gegen Salzsäure 301, 301₂, Vork. 314, Regeneration 314₃; 316, Werthbest. 316₃, Anw. zur Manganatschmelze 316 f., 317₁.
Brechweinstein: 265.
Brittaniametall: 215.
Brom: Verh. gegen Schwefelwasserstoff 282, Stellung im System 298, Darst. 301₁, Vork. Darst. Eig. Verb. Nachw. 308 f., Nachw. neben Jod 309₂, Verh. gegen Alkalien 310, Dampfd. 311₁.
Bromammonium: 238.
Bromhydrat: 308.
Bromide: Bild. 300, Nachw. 309.
Bromkalium: 77, Nachw. des Chlorgehalts beim Titriren 309₁, Verh. gegen conc. Schwefelsäure: 312 Anm.
Bromnatrium: 91.
Bromsaure Alkalien: Bild. 310.
Bromsilber: 117, Bild. 309, 309₁.
Bromwasser: 308, Anw. 337₂.
Bromwasserstoff: Nachw. 117, Darst. 282₂, 308 f., Gewg. 308₁, Verh. gegen conc. Schwefelsäure 312 Anm.
Bromwasserstoffsäure: Eig. Nachw. 309.
Broncen: 101₁.
Brookit: 186₁.
Bunsenbrenner: 193.
Buntkupfererz: 100.
Butyrum Antimonii: 265.
Butyrum Stanni: 219.

Cadmium: Trennung von Kupfer 105₂, Stellung im System 148 f., Verhalten gegen Wasser 149₁, Schmelzp. Siedep. 149₁, Vork. Eig. 155 f., Nachw. 156, Unterschied von *As, Sb, Sn, Hg* 156₂, von *Cu* 156₃.
Cadmiumamalgam: 155₃, 158.
Cadmiumcarbonat: Verh. 149₁.
Cadmiumcarbonat, normales: 156₁.
Cadmiumcarbonat, basisches: 156₁.
Cadmiumdampf: Molekulargewicht 155₄.
Cadmiumgelb: 156.
Cadmiumhydroxyd: Verh. 149₁; 156, Eig. 156₁.
Cadmiumoxyd: 156.
Cadmiumsalze: Eig. 155₅.
Cadmiumsulfat: Lösl. 149₁, Eig. 155₅.
Cadmiumsulfid: 156.
Cäsium: 64 f; Vork. Eig. Verb. 87 f.
Cäsium-Alaun: Lösl. 87.
Cäsiumplatinchlorid: Lösl. 87.
Cäsiumtrijodid: 78₂, 312₁.
Calcaria chlorata: 130 f.
Calcaria usta: 127.
Calcium: Stellung im System 124 f., Vork. Darst. 126 f., Trennung von Strontium u. Baryum 129₄, von Magnesium 133₂, von Baryum 134₁, Nachw. 137, Trennung v. Magnesium 137₂.
Calciumcarbonat: Vork. 126, Verh. beim Erhitzen 127₂, Eig. 131 f., Verh. 140 Anm.
Calciumcarbonat, primäres (Calciumbicarbonat): 133.
Calcium carbonicum: siehe Calciumcarbonat 131 f.
Calciumchlorid: 128.
Calciumchloridammoniak: 129₁.
Calciumchromat: Lösl. 140 Anm.
Calciumfluorid: 126, 131, 298.
Calciumhydrosulfid: 134₂.
Calciumhydroxyd: 127 f., Verh. beim Erhitzen 127₄, Eig. 140₁.
Calciumhypochlorid: 129 f.
Calciummanganit: 314₃.
Calciummetaphosphat: Anw. 251 Anm.
Calciumnitrat: Bild. 79₂, Eig. 129₄.
Calciumoxalat: 137.
Calciumoxyd: 127.
Calciumoxysulfid: 134₂.
Calciumphosphat, primäres: 136₁, Bild. aus tertiärem, Const. 251 Anm.
Calciumphosphat, secundäres: 135.
Calciumphosphat, tertiäres: 135, Darst. 135₁, Vork. 250, Verh. gegen Schwefelsäure 250₂.

Calcium phosphoricum: siehe secundäres Calciumphosphat 136.
Calciumpolysulfide: 135 Anm.
Calciumsalze: Verh. gegen Ammoniak 135 1.
Calciumsilicat: 136.
Calciumsilicate: Vork. 126, Eig. 136 3.
Calciumsulfat: Vork. 126, Eig. 133, Verh. 134 1, 140 Anm.
Calciumsulfhydrat: siehe Calciumhydrosulfid 134 2.
Calciumsulfid: 134.
Calcium sulfuricum: siehe Calciumsulfat 133.
Calciumsuperoxyd: Eig. 60 1.
Calciumtetraborat: 176 4.
Calciumthiosulfat: 135 Anm.
Calomel: Dampfd. 106 1, Eig. 159, Verh. gegen Säuren 159 3.
Calorie: 52 3, 57.
Caput mortuum: 292 1.
Carbaminsaures Ammonium: 239.
Carbo animalis: 189 1.
Carbo Ligni pulveratus: 189 1.
Carbonate: 198, 200, Const. 200 1, 201 1, Lösl. 201, Verh. der Erdalkalicarbonate: 201 4.
Carboneum: 187.
Carboneum sulfuratum: 190 1.
„Carboxyl"-Gruppe: 75 3.
Carnallit: 144.
Cellulose: Prüf. 107.
Cement: 128 1, 185.
Cementkupfer: 101 Anm.
Cementstahl: 324 Anm.
Cementwasser: 108 1.
Cer: Vork. 169 1, Eig. Verh. 185 2.
Cerdioxyd: 185 2.
Cerisalze: 185 2.
Cerit: 169 1.
Cerosalze: 185 2.
Cersesquioxyd: 185 2.
Cerussa: 226.
Cerussit: 132 1, 222.
Chalcedon: 208.
Chamäleon minerale: 317.
Chamäleonwetterbilder: 336 1.
Chance-Claus' Process: 94 1.
Chemie, Einleitung in die: 1 ff.
Chemie, Eintheilung der: 36 1.
Chemie, anorganische: 36 ff.
Chilisalpeter: 98 f., Anw. 244.
Chinasilber: 101 1.
Chlor: Best. im Chlorkalk 130 3, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 282, Nachw. neben Brom und Jod 295 1, Stellung im System 298, Vork. Darst. Eig. 300 f., Gewg. Reindarst. 301 2, Bleichkraft, Nachw. 302, 304, Oxyde 304 f., Einw. auf Alkalien, Alkalicarbonate, Untersch. von unterchloriger Säure 305 1, Einw. auf heisse Kalilauge 307, Nachw. neben Jod 312 2, Bild. 316.
Chlorammonium: Gewg. 235, Bild. 237, Const. 237 3, Eig. 238, Dissociation 238 2.
Chlorapatit: 128 2, 135.
Chlorate: Bild. 304 2, Untersch. von Hypochloriten 305 1, Nachw. 305 f., Untersch. von Perchloraten 306 1, Bild. 307, Verh. 307 1, beim Glühen 307 2.
Chloraurate: 121.
Chlorbaryum: 141, Anw. 291.
Chlorblei: 225, Verh. gegen Ammoniak 225 1.
Chlorcalcium: Darst. 126 f., Eig. 128.
Chlordioxyd: Einw. auf Basen 304 2, Darst. 305 f., Eig. 306, Bild. 306 1, Verh. gegen Kalilauge 306 2.
Chloreisentinctur, ätherische: 332 1.
Chlorgoldnatrium: 121.
Chlorhydrat: 302.
Chloride: 10 1, Bild. 300, Definition Nachw. 304.
Chlorite: Bild. 304 3.
Chlorjod: Bild. 310 Anm.
Chlorkalium 73 f.
Chlorkalk: 130 f., Zus. 130 2, Verh. 130 3, 131 1.
Chlorknallgas: 302.
Chlorlithium: 67.
Chlormagnesium: 146 Anm.
Chlormonoxyd: 304 f.
Chlornatrium: 89 f., Vork. in der Luft 234, Vork., Verh. gegen Braunstein und Schwefelsäure 300 f., 301 1.

Chloroform: 194, Färbung durch Brom 309, durch Jod 311.
Chlorophyll: Eisengehalt 322.
Chloroplatinate: 341, des Lithiums 65, des Kaliums 65, 77, des Natriums 65, 77$_2$, 96 Anm., des Rubidiums und Cäsiums 65, 87, des Thalliumoxyduls 171 Anm., des Ammoniums 241.
Chlorsäure: Nachw. 305 f., Zers., Untersch. von Ueberchlorsäure 306$_1$, Darst. Eig. 306 f.
Chlorsaures Kalium: 78 f., Bild. 78$_8$ und 79$_1$.
Chlorsilber: Reduction 113$_1$, Eig. 116 f., Bild. 304.
Chlorstickstoff: 243.
Chlorstrontium: 138.
Chlortetroxyd: Darst. 205 f.
Chlortrioxyd: Nichtexistenz 304$_3$.
Chlorwasser: 301, Eig. 301$_4$.
Chlorwasserstoff: 84, Eig. 84$_2$, Verh. des trockenen, flüssigen gegen Zink 151$_1$, Vork. Bild. 302 f., Dissociation, Zus. 303, Verh. gegen conc. Schwefelsäure 303$_2$, 312 Anm., Zers. 304.
ChlorwasserstoffsauresHydrazin: 242$_4$.
ChlorwasserstoffsauresHydroxylamin: [242$_3$.
Chlorzink: 153.
Christofle: 101$_1$.
Chrom: Stellung im System 270 f., Vork. Darst. Eig. 292 f., Nachw., Trennung von *Al* u. *Fe* 293$_1$, Nachw. 296$_5$, 297, Trennung von *Al* 297$_1$, Nachw 298.
Chromalaun: 182$_1$, Bild. 294, 296$_4$, Eig. 297$_2$.
Chromate: Reduction durch Schwefelwasserstoff 282$_1$, Reduction durch Schwefeldioxyd 284$_2$, Nichtexistenz der primären 293$_4$, Nachw. 295 f., Verh. 296, Bild. 296$_4$, aus Chromiten 297$_1$.
Chrombleierz: 222.
Chromchlorür: Bild. 297, Darst. Eig. 297$_3$.
Chromeisenstein: 292, Verarbeitung
Chromgelb: 226, 295. [293.
Chromiacetat: Verh. 183$_1$.
Chromichlorid: Verh. 297.
Chromihydroxyd: 296, Bild. 296$_5$.
Chromisalze: 296, Verhinderung der Reactionen durch Weinsäure 296$_5$, Farbe 297.
Chromite: 297, Verh. 297$_1$.
Chromochlorid: Bild. 297, Darst. 297$_3$.
Chromohydroxyd: 297$_3$.
Chromoxychlorid: 295.
Chromoxyd (Chromioxyd): 296, Darst. 296$_3$, Aufschliessen 296$_4$.
Chromroth: 226$_1$, 296$_1$.
Chromsäure: Best. 161$_3$, Reduction durch Schwefelwasserstoff 282$_1$; 294$_1$, Nachw. 295 f., Best. 296$_1$, Nachw. 297.
Chromsäureanhydrid: 294.
Chromsäuregemisch: 294$_3$.
Chromsaures Baryum: Unlöslichkeit 140 Anm.
Chromsaures Blei: 225 f., Verh. 226$_1$.
Chromsaures Calcium: Lösl. 140 Anm.
Chromsaures Kalium, gelbes: 293, Bild. 293$_1$ u. $_2$, Verh. 294$_3$ u. $_4$.
Chromsaures Kalium, rothes: 293.
Chromsaures Quecksilberoxydul: 161.
Chromsaures Strontium: Löslichkeit 140 Anm.
Chromtrioxyd: 294, Verh. 294$_2$, $_3$ u. $_4$, Nachw. 295 f., Best. 296$_1$, Nachw. 297.
Chromylchlorid: Darst. Eig. 295, Bild. Const., Nachw. von Chlor 295$_1$.
Chrysoberyll: 124$_1$, Const. 180 Anm.
Citronensäure: Verhinderung der Reactionen auf Aluminium 183 f., Verhinderung der Eisenhydroxydfällung 332$_2$.
Coaks (Coke): 189$_1$.
Cobaltoaluminat: 181$_1$.
Cobaltosalze: 335.
Cobaltozinkat: 153 Anm.
Cölestin: 138.
Colcothar: 292$_1$.
Colloïde: 180$_1$.
Concentrirter Alaun: 181.
Constitutionsformeln: 40$_1$.
Constitutionswasser: 109$_1$.
Coprolithen: 250.
Crookesit: 171 Anm.

Crownglas: 137₁.
Cubischer Alaun: 183.
Cupellation: 113 Anm.
Cuprammoniumsulfat: 110.
Cupriarsenit, secundäres: 111, 262.
Cupricarbonat, blaues basisches: 110,
Cupricarbonat, grünes basisches: 110.
Cuprichlorid: 103.
Cuprihydroxyd: 107.
Cuprinitrat: 103.
Cuprioxyd: 103.
Cuprisalze: 103 f.
Cuprisulfat (Kupfervitriol): Bild. 102, Eig. 107 f., Anw. 111.
Cuprisulfid: 111.
Cuprochlorid: 105.
Cuprocyanid: 105₂.
Cuprohydroxyd: 104.
Cuprojodid: 105₂.
Cuprooxyd: 104.
Cuprorhodanid: 106 Anm.
Cuprosalze: 104 f.
Cuprosulfid: 104.
Cuprum: 100₁.
Cuprum aluminatum: 111.
Cuprum sulfuricum: s. Cuprisulfat 108.
Cuprum sulfuricum ammoniatum: 110.
Cyan: Bild. 118₁, 163₁, 202.
Cyanammonium: 202₂.
Cyanide: Eintheilung 202 ff.
Cyankalium: 202₂, Darst. 329, Einw. auf Ferrosalze 328, auf Nickelo- und Kobaltosalze 337.
Cyannatrium: 202₂.
Cyansilber: 118, Eig. 118₁.
Cyanwasserstoffsäure: 202.

Dämpfe: Definition 57₂.
Dampfdichte (spec. Gew. gasförmiger Körper): 14, 16, 18₁, Best. 16₂, 32₂.
Dampfdichten, anormale: 54₂.
Davy'sche Sicherheitslampe: 191₁.
Depilatorium von *Böttger:* 135 Anm.
Destillation: 51₁.
Dialysator: 180₁.
Dialyse: 180.
Diamant: 26 Anm., 187, 188₂.
Diamid: 242.
Diaspor: 177, 181.
Diazofettsäuren: Anw. 242₄.
Dichrokobaltchlorid: 337₁.
Didym: Vork. 169₁, Stellung im System 229₁.
Didympentoxyd: 229₁.
Diffusion: 44₂.
Dihydroxylaminsulfosäure: 289₁.
Dikieselsäuren: 211.
Dimercuroammoniumchlorid: 160, Const. 160₂.
Dimercuroammoniumnitrat: 159₁.
Dimorphie: 25₁.
Diphenylamin: Reagens auf Salpetersäure 246 f.
Dischwefelsäure: 291 f.
Dissociation: 16₁, 54₁.
Dissociation, elektrolytische: 91₁.
Dissociationsspannung: 70₁.
Dissociationstension: 70₁.
Dithionoxyd: 283₂.
Dithionsäure: 284 Anm.
Dolomit: 132, 144, 188.
Doppelborate: Bild. 176₄.
Doppelcyanide: Untersch. im Verh. gegen Säuren 203 f.
Doppelsalze, der Vitriolmetalle: 108₂.
Doppelsilicate: Bild. 210.
Doppelsulfate, $SO_4R.SO_4M_2.6H_2O$: 108₁; $(SO_4)_3R_2.SO_4M_2.24H_2O$: 182₁.
Doppeltchromsaures Kalium: 293.
Doppeltkohlensaures Calcium: 133.
Doppeltkohlensaures Magnesium: 147 f.
Doppeltkohlensaures Natrium: 95.
Dowson-Gas: 194.
Druck, kritischer: 43 Anm.
Druckerschwärze: 189₁.
Drummond's Kalklicht: 52₂.
Dulong u. *Petit*'s Gesetz: 16 f., 24₁.

Eau de Javelle: 78₂.
Edelmetalle: 20₁.
Eisen: Verh. gegen Kupfersalze 111, Rosten desselben 275, Titration 319, Stellung im System 320 f., Vork. 322, Gewg. 322₁, Kohlenstoffgehalt der Eisensorten 323, chemisch reines Eisen 324, Eig., passives; Verh. gegen Säuren 325,

Untersch. von *Co* und *Ni* 330$_2$, Trennung von *Mn* und *Zn* 332$_1$, Nachw. 334.
Eisenammoniakalaun: 182$_1$, Anw. zur Entfernung von Jod 295$_1$.
Eisenbestimmung, jodimetrische: 334$_1$.
Eisenchlorid: Reduction durch Zinnchlorür: 216$_2$, Eig. 331 f.
Eisenchloride, basische: Bild. 326$_2$, 332$_1$.
Eisenchlorür: Anw. 261$_3$; 326, Verh. Darst. von wasserfreiem 326$_2$.
Eisencyanverbindungen: Analyse [329$_1$.
Eisenglanz: 322.
Eisenhammerschlag: 325.
Eisenhydroxyd: Bild. 325, 332 f.
Eisenhydroxydul: 327, Verh. 327$_1$.
Eisenjodür: 326$_2$.
Eisenkies: 322.
Eisenkohlenoxyd: 196, 334.
Eisenoxychloride: 332$_1$.
Eisenoxyd: 333.
Eisenoxydsalze: Reduction durch Schwefelwasserstoff 282$_1$, durch Schwefligsäure 285 Anm.; 331, Untersch. von Ferro-, Zink-, Manganosalzen 332$_2$, Nachw. 333, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 333 f., gegen Schwefelammon 334, Einw. auf Jodkalium 334$_1$.
Eisenoxydul: 327, Umwandlung in Oxyd 331$_1$.
Eisenoxyduloxyd: Bild. 40, 325.
Eisenoxydulsalze: 327, Verh. 327$_1$, Nachw. 328, 330, Charakteristik 331.
Eisenrost: 325.
Eisensalmiak: 238$_3$.
Eisensaures Kalium: 334.
Eisensilicate: 322.
Eisensorten: Kohlenstoffgehalt 323.
Eisensulfür: 330, Verh., colloïdale Lösung 330$_2$, Bild. 334.
Eisentetracarbonyl: 196, 334.
Eisenvitriol (Ferrosulfat): Nachw. von Nitraten 246$_3$, von Nitriten 249 Anm., Anw. des gerösteten 292, Verh. beim Rösten 292$_1$; 326, Gewg. Verh. 326$_3$, Oxydation mit Salpetersäure 331$_1$.
Eisenzucker: 332$_2$.
Eismaschinen: 236$_1$.
Ekaaluminium: siehe Gallium.
Ekabor: siehe Scandium.
Ekasilicium: siehe Germanium.
Elektricität: 11, 20.
Elektrolyse: 12$_1$, 20, Gewg. von Soda und Aetznatron 96$_2$.
Elektrolyte: 91$_1$.
Elementaranalyse: 106$_2$.
Elemente: chemische 3, 4 (Tabelle), Vertheilung der Elemente 5$_2$, Eig. 6 f., Verb. mit Kohlenwasserstoffresten 15, 30, Atomwärme 17, periodisches System 17 ff., typische 23, 30, paare und unpaare Reihen der Elemente 25, 30, unbekannte 32 ff.
Email: 137$_1$.
Enantiomorphie: 26 Anm.
Energie, Gesetz der Erhaltung der: 8$_1$.
Energie, chemische: 53 Anm.
Englisches Verfahren: zur Gewg. von Bleiweiss 226$_3$.
Englischroth: 292$_1$.
Entflammung: 191$_2$.
Entleuchtung, von Gasflammen: 193$_1$.
Entzündungstemperatur: 191$_1$.
Erbium: 168$_1$, Vork. 169$_1$.
Erdalkalicarbonate: Verh. 201$_4$.
Erdalkalifluoride: Lösl. 300 Anm.
Erdalkalisulfate: Verh. 291$_3$.
Erden, alkalische: Verh. 125 f.
Erze: 100$_2$.
Essigsäure: Einw. auf Blei 223$_2$.
Essigsaures Ammonium, basisches: Anw. 225$_3$.
Essigsaures Blei: 224$_1$.
Essigsaures Natrium: Anw. 183.
Euchlorin: 306$_1$.
Euxenit: 169$_1$, 230$_1$.
Explosionstemperatur, von Knallgas: 52$_1$.
Extractionsverfahren: 112$_1$.

Fahlerze: 100$_3$, Silbergehalt 112; 267, Zus. 267$_2$.
Familien, natürliche, von Elementen: 19$_1$.
Faraday's elektrolytisches Gesetz: 12.

Farbe, von Flammen: 193 1.
Fayence: 184 3.
Fehling'sche Lösung: 104 1.
Feinbrennen des Silbers: 113.
Feingehalt, von Silberlegirungen: 114 4.
Feingehalt, von Goldlegirungen: 120 3.
Feldspath: Const. 211 1, Verh. gegen Säuren 212.
Fenchelwasser: 52 Anm.
Fergusonit: 230 1.
Ferriacetat: Verh. 183 1, Bild. 332 2.
Ferriarsenit, basisches: 262, Const. 262 3.
Ferrichlorid: 331 f.
Ferricyankalium: 204, Anw. 274 3, Darst. 330, Einw. auf Ferrosalze 330, auf Ferrisalze 333 2.
Ferricyanwasserstoffsäure: 204 2, Bild. 330.
Ferrihydroxyd: 332 f.
Ferrinitrat: Bild. 325.
Ferrioxyd: 333, Verh. 334.
Ferriphosphat: 256, 333, Anw. 333 1.
Ferripyrophosphat: 256 1.
Ferrirhodanid: 333.
Ferrisalze: 331, Untersch. von den Ferro-, Zink-, Manganosalzen 332 2, Nachw. 333, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 333 f., gegen Schwefelammon 334, Einw. auf Jodkalium 334 1.
Ferrisulfat: 331 1.
Ferrisulfat, basisches: 292 1, 327 Anm.
Ferroammoniumsulfat: 326 3.
Ferrocarbonat: 327, Vork. Verh. 327 2.
Ferrochlorid: 326, Verh. Darst. von wasserfreiem 326 2.
Ferrocyanid: 203, 328.
Ferrocyankalium: Einw. auf Kupfersalze 110 1, Verh. gegen Schwefelsäure 195; 204, 328, Gewg. 328 2, Verh. 329 Anm., Einw. auf Ferrosalze 330, auf Ferrisalze 333.
Ferrocyanwasserstoffsäure: Bild. 203 4, 204 2, 329.
Ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoxydulkalium: Bild. 329 1, 330.
Ferrohydroxyd: 327. Verh. 327 1.
Ferrojodid: 326 2.
Ferronitrat: Bild. 325.
Ferrooxalat: 328.
Ferrooxyd: 327, Umwandlung in Ferrioxyd 331 1.
Ferrophosphat: 328 Anm.
Ferrosalze: Titrationen 319, 327, Verh. gegen Ammoniak 327 1, Nachw. 328, 330, Charakteristik 331.
Ferrosulfat: 326, Gewg. Verh. 326 3, Oxydation mit Salpetersäure 331 1.
Ferrosulfid: 330, Verh., colloïdale Lösung 330 2, Bild. 334.
Ferrum carbonicum saccharatum: 328 Anm.
Ferrum oxydatum saccharatum: 332 2.
Ferrum phosphoricum: 328 Anm.
Ferrum pulveratum: 325.
Ferrum reductum: 324.
Ferrum sesquichloratum: 331 f.
Ferrum sulfuricum: siehe Ferrosulfat 326.
Ferrum sulfuricum siccum: 327 Anm.
Feuerstein: 204, 208.
Feurige Schwaden: 191 1.
Fischer'sches Salz: 338.
Fixirbad: 117 2.
Flamme: Wesen derselben 191 f., Theile der Flamme 192, Eig. 193 1.
Fliegenstein: 258.
Flintglas: 137 1.
Flores Sulfuris: 279.
Flores Zinci: 152.
Flugstaubkammer: 288 2.
Fluor: Stellung im System, Vork. 298, Darst. 299 1, Eig. Verb. 299 f., Nachw. 300 1.
Fluorammonium: Anw. zum Aufschliessen 207 Anm.
Fluorapatit: 135.
Fluorbaryum: Verh. 300 2.
Fluorcalcium: 126, 131, 298.
Fluoride: 299, Darst. 299 5, Bild. 300.
Fluoride, saure: 300 Anm.
Fluormetalle: 299 5.
Fluorsilber: Verh. 300 2.
Fluorwasserstoff: 299, Molekular-Gewicht 299 3, Verh. 299 f., Nachw. 300.
Fluorwasserstoff-Fluorkalium: 299 2.

Flusssäure: Ursache des Glasätzens 206$_2$, Anw. 208; 299 f., Nachw. 300, 300$_1$.
Flussspath: 126, 131, 298.
Flussstahl: 324 Anm.
Flusswasser: 49 f.
Formaldehyd: Rolle bei der Assimilation der Pflanzen 197$_1$.
Formeln, empirische: 40$_1$.
Formeln, rationelle: 40$_1$.
Fossile Kohle: 189$_1$.
Fowler'sche Lösung: 84, 262$_1$.
Französisches Verfahren: zur Gewg. von Bleiweiss 226$_3$.
Fumarolen: 173.

Gadolinit: 169$_1$.
Gährung, alkoholische: Bild. von Kohlendioxyd 197.
Gahnit: 180 Anm.
Gallium: 33, 170$_1$.
Gallium-Ammonium-Alaun: 170$_1$.
Galliumchlorid: 170$_1$.
Galliumdichlorid: 170$_1$.
Galliumhydroxyd: 170$_1$.
Galliumoxyd: 170$_1$.
Galliumsulfat: 170$_1$.
Galliumsulfid: 170$_1$.
Galmei: 150, Gehalt an Cadmium 155.
Galvanisirtes Eisen: 150$_3$.
Garkupfer: Gewg. 100$_4$.
Gasanalyse: Anw. von Palladium-Asbest 46$_2$, von Kupferchlorür 105.
Gase: Definition 57$_3$.
Gase, permanente: 42$_4$.
Gasglühlicht: 192$_2$.
Gaskalk: 134$_2$.
Gaskohle: 189$_1$.
Gasreinigungsmasse: Verarbeitung auf Ferocyankalium 328$_2$.
Gastheorie, kinetische: 44$_2$, 54$_1$.
Gaswasser: 235.
Gay-Lussac's Gesetz: 7$_2$.
Gay-Lussac-Thurm: 288$_3$.
Gebrannter Alaun: 183.
Gebrannter Borax: 176$_4$.
Gefrieren, des Wassers: 55$_3$, 56$_1$.
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare: 16$_2$.
Gelbbleierz: 222, 272$_1$.
Gelbeisenstein: 322.
Generatoren: 194.
Generatorgas: 194.
Germanioxyd: 214.
Germanisalze: 214.
Germanium: 33, Stellung im System 186 f.; 212 f., Vork. Darst. Eig. Verb. 213 f.
Germaniumchloroform: 213.
Germaniumoxyd: 214, Bild. 214$_2$.
Germaniumoxydul: 213, Eig. 214.
Germaniumsäure: 212, Const. 212$_1$, 214, Ortho- und Metaform 214$_2$.
Germaniumsäureanhydrid: 214.
Germaniumsulfid: 214, Verh. 214$_1$.
Germaniumsulfür: 214$_3$.
Germaniumtetrachlorid: 213, Verh. gegen Wasser 214$_2$.
Germanooxyd: 214.
Germanosalze: 214$_3$.
Gesetz: von *Gay-Lussac* 7$_2$, von *Boyle-Mariotte* 7$_2$, von der Unzerstörbarkeit der Materie 8, von der Erhaltung des Stoffes 8$_1$, von der Erhaltung der Energie 8$_1$, der constanten Proportionen 9, 10$_1$, der multiplen Proportionen 10f, 10$_1$, *Faraday's* elektrolytisches 12, von *Avogadro* 12, 14$_1$, 18$_1$, des constanten Volums 12$_3$, 18$_1$, von *Dulong* und *Petit* 16 f., 24$_1$, der Periodicität 17 ff., von *Neumann* 17$_3$, von *Kopp* 17$_3$, von *Henry* 200.
Gestalt, von Flammen: 193$_1$.
Gesteine: 314$_1$.
Gewicht, specifisches: 14, 16, Periodicität desselben 23 Anm.
Gifte: 157$_4$.
Giftmehl: 260.
Giftthal: 197.
Glas: 136 f., Darst. 137.
Gläser, gefärbte: Darst. 137$_1$.
Glanze: Vork. 278 f.
Glanzkobalt: 258.
Glaubersalz: 92.
Gleichungen, chemische: 40$_2$.
Glimmer: 177, 184.

Glockenmetall: 101₁.
Glover-Thurm: 288₂.
Gneis: 208.
Gold: Stellung im System, 99₂, Vork. 119, Gewg. 120, Eig. 120 ff., Nachw. 122₂.
Goldchlorür: 123
Goldchlorwasserstoffsäure: 121, Const. 121₂.
Goldcyanür: 123.
Goldglätte: 223.
Goldhydroxyd: 122.
Goldjodür: 123₁.
Goldmünzen: Zus. 120₂.
Goldoxyd: 122.
Goldoxydammoniak: 122.
Goldoxydul: 123.
Goldpurpur: 123.
Goldsalze: Reduction durch Schweflig-säure 285 Anm.
Goldschwefel: 267 f.
Goldsäure: 122₂.
Goldsulfid: 122.
Goldtrichlorid: 121.
Gradirwerke: 90₁.
Granate: 177.
Granit: 208.
Graphit: 187, 188₂.
Graphitsäure: 188₂.
Grauspiessglanz: 264.
Greenockit: 155.
Grubengas: 190.
Grüner Vitriol: 326.
Grüner Zinnober: 152₂.
Grünes Ultramarin: 185₁.
Grünfeuer: 140₁.
Grünspan, edler: 102.
Grundstoffe: siehe Elemente.
Grundwasser: 49 f.
Guajaktinktur: Anw. 278₁.
Guano: 250.
Gusseisen: 323 Anm.
Gussstahl: 324 Anm.
Gyps: 133.
Gypswasser: Anw. 139₁.

Hämoglobin: Eisengehalt 322.
Härte, des Wassers: 50.
Härtescala, nach *Mohs:* 172₂.
Halogene: Nachw. in organischen Substanzen 108 Anm.; 300, Verh. der Sauerstoff- und Wasserstoff-verbindungen 313.
Halogenwasserstoffsäuren: Bild. 282.
Harmonika, chemische: 45₁.
Harnsäure: Eig. 67₁.
Harnsaures Lithium: Eig. 67₁.
Harnstoff: Titration 163₂.
Hartblei: 222₂.
Hartglas: 137₁.
Hausmannit: 314.
Heizkraft von Flammen: 193₁.
Hemiëdrie: 26 Anm.
Henry's Gesetz: 200.
Hepar: 86, Bild. Zus. 287 Anm.
Hepar-Reaction: 85₁.
Hepar sulfuris: 86.
Herdfrischstahl: 324 Anm.
Hessische Tiegel: 184₂.
Hexaëder: 26 Anm.
Hexaoxybenzolkalium: siehe Kohlen-oxydkalium 69.
Hirschhornsalz: 239.
Hochofenprocess: 322₁.
Höllenstein: 116.
Holländisches Verfahren: zur Gewg. von Bleiweiss 226₂.
Holmium: 169₁.
Holzkohle: 189₁.
Hornblenden: 144.
Hornsilber: 112.
Hundsgrotte: 197.
Hyacinth: 187₁.
Hydrargillit: 181.
Hydrargyrum: 156 f.
Hydrargyrum amidatobichloratum: 164.
Hydrargyrum bichloratum: siehe Mercurichlorid 161.
Hydrargyrum bijodatum: siehe Mercurijodid 165.
Hydrargyrum chloratum: siehe Mercurochlorid 159 u. 159₁.
Hydrargyrum jodatum: siehe Mercuro-jodid 160.
Hydrargyrum nitricum oxydatum: 163₂.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum: 158₂.

Hydrargyrum praecipitatum album: 164.
Hydrargyrum oxydatum, flavum et rubrum: 163.
Hydrargyrum oxydulatum nigrum: 159₁.
Hydrargyrum sulfuratum, nigrum et rubrum: 166.
Hydrate (Hydroxyde): 22 Anm.
Hydrazin: 242, Darst. Eig. 242₄.
Hydrogele: 180₁.
Hydrogenium: siehe Wasserstoff.
Hydroschweflige Säure: 283₅.
Hydrosole 180₁.
Hydroxyde: 22 Anm.
Hydroxyde, der seltenen Erden: Fällung durch Ammoniak 169₁.
Hydroxylamin: 242, Const. Darst. Eig. 242₃, Bild. 245₁.
»Hydroxyl«-Gruppe: 61₂.
Hydrüre: 21, 22 Anm., 30.
Hydrüre, RH_3: Charakteristik 252₃.
Hygrometer: 233₂.
Hypochlorite: Bild., Untersch. von Chloraten 305₁.
Hyponitrite: Darst. 250₁.
Hypophosphite: 252₂.
Hyposulfite: 286.
Hypothese von *Prout:* 35₁.

Indicatoren: 73₂.
Indium: 34, 170₂.
Indium-Ammonium-Alaun: 170₂.
Indiumchlorid: 170₂.
Indiumdichlorid: 170₂.
Indiumhydroxyd: 170₂.
Indiumoxyd: 170₂.
Indiumsulfat: 170₂.
Indiumsulfid: 170₂.
Infusorienerde: 208.
Iridium: 321₂, Vork. 339₃.
Iridiumchloride: 321₂.
Iridiumhydroxyd: 321₂.
Isodimorphie: 265₂.
Isomerie: 188₁.
Isomorphismus: 25.
Itacolumit: 188₁.

Jenenser Glas: 137₁.
Jod: Einw. auf arsenige Säure 261₁, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 282, Einw. auf Schwefligsäure, Anw. von $^1/_{100}$ *N*-Jodlösung 285₁, Einw. auf Natriumthiosulfat 286₂, Titration 287 Anm., Abscheidung 295₁, Stellung im System 298, Darst. 301₁, Vork. Gewg. 310 f., Eig. Nachw. 311, Dampfd. 311₁, Nachw. neben Chlor 312₂, Nachw. 313 Anm., Einw. auf Alkalien 313.
Jodammonium: 238₄.
Jodblei: 225.
Jodide: Bild. 300, Nachw. 312.
Jodimetrie: Urtitersubstanz 295 Anm.
Jodkalium: 78, Verh. gegen Ozon 277₃, Verh. gegen concentrirte Schwefelsäure 311₂, Nachw. von jodsaurem Kalium 313₁.
Jodkaliumstärkepapier: 278₁.
Jodnatrium: 91.
Jodoform: Bild. 313₁.
Jodpentoxyd: Darst. 313₁.
Jodphosphonium: Darst. 253.
Jodquellen: 51.
Jodsäure: Bild. 310 Anm., Darst. Eig. 313, Verh. 313₁.
Jodsaures Kalium: 313, Nachw. im Jodkalium 313₁.
Jodsilber: 117, Bild. 312.
Jodstickstoff 243, Verb. mit Ammoniak 243₂.
Jodwasserstoff: Darst. 282₂, 311 f., Einw. auf. conc. Schwefelsäure 311₂, Anw. als Reductionsmittel 312 Anm., Nachw. 312.
Jodwasserstoffsäure: 312.
Jonen: 91₁.

Kältemischung: 129₃.
Kainit: 144.
Kakodyloxyd: Bild. 261₁.
Kalifeldspath: 177.
Kaliglas: 137₁.
Kalium: Stellung im System 64 f., Vork. Darst. Eig. 68 f., Nachw. Untersch. v. Natrium 77.
Kaliumaluminiumchlorid: 179₃.
Kaliumantimonyltartrat: 265.
Kaliumaurat: 122₂.
Kaliumaurocyanid: 203.

Kaliumberylliumsulfat: 124$_1$.
Kalium bicarbonicum: siehe primäres Kaliumcarbonat 81.
Kaliumbleisilicat: 137$_1$.
Kalium bromatum: siehe Kaliumbromid 77.
Kaliumbromat: Anw. zur Phenoltitration 310$_1$.
Kaliumbromid: 77, Anw. zur Phenoltitration 310$_1$.
Kaliumcadmiumcyanid: 203.
Kaliumcadmiumsulfat: 149, 155$_5$.
Kaliumcalciumsilicat: 137$_1$.
Kaliumcarbonat (Potasche): 81, Verh. 140 Anm.
Kaliumcarbonat, primäres: 81.
Kalium carbonicum: siehe Kaliumcarbonat 82.
Kliumchlorat: 78 f.
Kalium chloricum: siehe Kaliumchlorat 78 f.
Kaliumchlorid: 73 f.
Kaliumchromat: 293, Verh. 294$_3$, $_4$, 317$_2$.
Kaliumcuprocyanid: 203.
Kaliumdichromat: 293, Gewg. 293$_3$, Zers. 293$_5$, Verh. gegen Schwefelsäure u. Salzsäure 294, Anw. als Titersubstanz 294$_4$, Bild. von Chromylchlorid 295, Reindarst. 295. Anm.
Kalium dichromicum: siehe Kaliumdichromat 293 ff.
Kaliumdoppelsulfate, der seltenen Erden: 169$_1$.
Kaliumferrat: 334.
Kaliumferricyanid: 204, 330.
Kalium ferrocyanatum flavum: 328.
Kaliumferrocyanid: 204, 328.
Kaliumhydrogenid: siehe Kaliumwasserstoff 69.
Kaliumhydrosulfid: 85 f., Const. 85$_2$.
Kaliumhydroxyd: 70 f., Verh. 71, 140 Anm.
Kalium hypermanganicum: 317.
Kaliumhypochlorit: 78$_3$.
Kaliumhypophosphit: Bild. 252.
Kaliumjodat: 313, Nachw. in Jodkalium 313$_1$.
Kalium jodatum: siehe Kaliumjodid 78.
Kaliumjodid: 78.
Kaliumkobalticyanid: 204, 337.
Kaliumkobaltinitrit: 338, Bild. 338$_1$.
Kaliumkobaltocyanid: 203, Verh. 204$_1$, 337.
Kaliumkobaltosilicat: 339$_2$.
Kaliummagnesiumsulfat: 149.
Kaliummanganat: 316, Bild. 317$_1$, Verh. 317$_2$, Umwandlung in Permanganat 317$_3$.
Kaliummetaaluminat: Const. 180 Anm.
Kaliummetaarsenit: 84, 262$_1$.
Kaliummetaborat: 84$_1$, 176$_3$.
Kaliummetasilicat: 211.
Kaliumnatriumcarbonat: 76$_1$, Anw. zum Aufschliessen 142$_2$.
Kalium-Natriumtartrat: 76$_1$.
Kaliumnickelocyanid: 203, Verh. 204$_1$, 337, 337$_2$.
Kaliumnitrat (Salpeter): 79 f., Bild. im Ackerboden 79$_3$.
Kalium nitricum: siehe Kaliumnitrat 79 f.
Kaliumnitrit: 80 f., Anw. 338.
Kaliumoxyd: 70.
Kaliumperchlorat: 75, Darst. 307$_4$.
Kaliumperjodat: 313$_3$.
Kaliumpermanganat: Reduction durch Schwefligsäure 284$_2$, Darst. 317, Bild. Umwandlung in Manganat 317$_3$, Eig. 318, Oxydationen 318$_2$, Titrationen 319$_1$.
Kaliumphosphat, primäres: 84$_1$.
Kaliumphosphat, secundäres: 84$_1$.
Kaliumphosphat, tertiäres: 84$_1$.
Kaliumplatinchlorid, platinchlorwasserstoffsaures Kalium: 77, Verh. beim Glühen 241$_1$.
Kaliumplatinocyanid: 204, 341.
Kaliumplumbat: 212, Darst. Eig.
Kaliumpyrosulfat: 85. [228$_1$.
Kaliumquecksilberchlorid: 161$_3$.
Kaliumquecksilberjodid: 161$_2$, 165$_2$.
Kaliumquecksilbersulfat: 149.
Kaliumquecksilbersulfid: 166$_1$.
Kaliumscandiumsulfat: 169$_2$.
Kaliumsilbercyanid: 203.
Kaliumsilicat (Kaliumwasserglas): 84$_1$, 211.

Kaliumsulfarsenat: 264.
Kaliumsulfarsenit: 263, Bild. 264 Anm.
Kaliumsulfat: 84 f., Verh. 317₃.
Kaliumsulfat, primäres: 85.
Kaliumsulfhydrat: 85 f.
Kaliumsulfid: 85, Const. 85₂.
Kalium sulfuratum: 86.
Kalium sulfuricum: siehe Kaliumsulfat 84 f.
Kaliumsuperoxyd: Eig. 60₁, 70₂.
Kaliumtartrat, primäres (Weinstein): 76.
Kaliumtetraborat: 84₁, 176₃.
Kalimthorchlorid: 187₂.
Kaliumtitanat: 187 Anm.
Kaliumtitanfluorid: 186₁.
Kaliumtrijodid: 78, 312₁.
Kaliumwasserglas: 84₁, 211.
Kaliumwasserstoff: 47₁, 69.
Kaliumzinkcyanid: 203.
Kaliumzinksulfat: 149.
Kalkbrei: 128.
Kalk, gebrannter: 127.
Kalk, gelöschter: 127 f.
Kalkhydrat: 127 f.
Kalkliniment: 128₂.
Kalkmilch: 128.
Kalkschwefelleber: 135 Anm.
Kalkseifen: 49₂.
Kalkspath; 132, Bild. 132₁.
Kalkstein: 132, 188.
Kalkwasser: 128, Anw. 198₁.
Kammersäure: 289.
Kanonenbronce: 101₁.
Kaolin: 177, 184.
Karlsbadersalz, künstliches: 92₁.
Kautschuk: Vulcanisiren 283.
Kelp: Anw. 310.
Kermes minerale: 267₃.
Kerzen: Herstellung 192₃.
Kerzenflamme: Structur 192.
Kesselstein: Bild. 49₁.
Kienruss: 189₁.
Kieselerde: 208.
Kieselfluorbaryum: Verh. 140 Anm., Eig. 143 Anm., 207 f.
Kieselfluorcalcium: Verh. 140 Anm.
Kieselfluorkalium: Verh. 140 Anm., 207
Kieselfluornatrium: Anw. 204, 207.
Kieselfluorstrontium: Verh. 140 Anm.
Kieselfluorwasserstoffsäure: Const. 121₃, Eig. 207, Const. 207₁.
Kieselguhr: 208.
Kieselsäure, gewöhnliche: siehe Metakieselsäure 210, Best. 210₁, Nachw. 212.
Kieselsäure, normale: 206₁, 209.
Kieselsäureanhydrid: 208.
Kieselsaures Aluminium: 184.
Kieselsaures Calcium: 136.
Kieselsaures Kalium: 84₁.
Kieselsaures Natrium: 97.
Kieselsinter: 209.
Kieselskelett: 212.
Kieseltuff: 209.
Kieselzinkerz: 150, 211.
Kiese: Gehalt an Selen 271₁, Vork. 278 f.
Kieserit: 144, 147.
Kiesofen: 288₂.
Klaviersaitendraht: 325.
Knallgas: 12₃, 45, 52.
Knallgasgebläse: 52₂.
Knallgold: 122.
Knallsilber, von *Berthollet:* 116.
Knochenasche: 135, Anw. 250.
Knochenkohle: 189₁.
Kobalt: Stellung im System 320 f., Vork. Eig. Verb. 335 f, Untersch. von *Mn* 336, von *Ni* 336₂, Trennung von *Ni* 337 f., Nachw. 338 f., Trennungen 339₁.
Kobalt, synonym mit Arsen: 258.
Kobaltaminsalze: 337₁.
Kobaltchlorür: 335₁.
Kobaltcyanür: 337.
Kobaltglanz: 335.
Kobalthydroxyd (Kobaltihydroxyd): 338.
Kobalthydroxydul: 336, Verh. 336₂.
Kobaltiaksalze 337₁.
Kobalticyankalium: 204, 337, Verh. gegen Reagentien 337₂.
Kobalticyanwasserstoffsäure: 204₂.
Kobalticyanwasserstoffsaures Quecksilberoxydul: 338 Anm.
Kobaltnickelkies: 335.
Kobaltocarbonate, basische: 336₂.

Kobaltochlorid: 335 1.
Kobaltocyanid: 337.
Kobaltcyanürcyankalium: 337.
Kobaltohydroxyd: 336, Verh. 336 2.
Kobaltokobaltit, normales: Zus. $Co_5 O_6$
Kobaltonitrat: 335 1. [336 3.
Kobaltooxyd: 336.
Kobaltoxyd: 338 2.
Kobaltoxydul: 336.
Kobaltoxyduloxyd: 336.
Kobaltoxydulsalze: 335 f., Verh. 336 1, gegen Ammoniak 336 f., gegen Cyankalium 337, gegen Nitrit 338.
Kobaltosulfat: 335 1.
Kobaltosulfatammoniak: 337 1.
Kobaltosulfid: 338 f., Verh. 339 1.
Kobaltsolution: 335 1.
Kobaltsulfür: 338 f., Verh. 339 1.
Kochsalz: 89 f.
Königswasser: 120 1, 245, Wirkungsweise 245 2.
Körper, organische: Prüf. auf Halogene 108 Anm., auf Stickstoff 202 3.
Kohle: Reaction mit conc. Schwefelsäure 102 2, Eig. 187, 189 1.
Kohlendioxyd: 188, 194, 196 f., Bild. bei der alkoholischen Gährung 197, Darst. 198, Eig. 198 f, Nachw. 198 1, Dampfd. 198 2, Zers., Verflüssigung 199, Dissociation 199 1, Nachw. 202, Best. in der Luft 233 2.
Kohlendisulfid: siehe Schwefelkohlenstoff.
Kohlengasvergiftungen: 196 1.
Kohlenoxychlorid: 196.
Kohlenoxyd: Absorption durch Kupferchlorür 105 1, Vork. 190, Darst. 194 f., Eig. Nachw. 195, Spectroskopischer Nachw. 196, Darst. 329, Reactionsverlauf 329 1.
Kohlenoxydhämoglobin: Spectrum 196.
Kohlenoxydkalium: 69.
Kohlenoxydnickel: 196, 338.
Kohlensäure (Kohlendioxyd): 196 f.
Kohlensaures Ammonium, anderthalbfach saures: 238 f., Verh. gegen Wasser 239 1.
Kohlensaures Baryum: 142.
Kohlensaures Blei, basisches: 226.
Kohlensaures Calcium: 131 f.
Kohlensaures Cadmium: 156 1.
Kohlensaures Eisenoxydul: 327, Vork. Verh. 327 2.
Kohlensaures Kalium (Potasche): 81, 140 Anm.
Kohlensaures Kalium, saures: 81.
Kohlensaures Kalium-Natrium: 76 1.
Kohlensaures Kobaltoxydul, basisches: 336 2.
Kohlensaures Kupfer, basisches: 110.
Kohlensaures Lithium: 67.
Kohlensaures Magnesium, basisches: 147.
Kohlensaures Manganoxydul: 315.
Kohlensaures Natrium: 93 ff.
Kohlensaures Natrium, saures: 95.
Kohlensaures Nickeloxydul, basisches: 336 2.
Kohlensaures Quecksilberoxyd, basisches: 165 Anm.
Kohlensaures Strontium: 139.
Kohlensaures Zink, basisches: 154.
Kohlenstoff: Stellung im System 186, Vork. 187 f., Kreislauf desselben 197 1.
Kohlenstoff, amorpher: 189 1.
Kohlenstofftetrachlorid: 194.
Kohlenwasserstoffe: Verb. der Elemente mit Kohlenwasserstoffresten 15 Anm., 30 1.
Korund: 177 f.
Kreide: 132.
Kreislauf des Kohlenstoffs: 197 1.
Kryolith: 177, 298.
Kryolith-Prozess: 96 f.
Krystallformen: 25 ff.
Krystallglas: 137 1.
Krystallisation, gestörte: 80.
Krystalloïde: 180 1.
Krystallsysteme: 25 ff.
Krystallwasser: 71 4.
Kupfer: Stellung im System 99 2, Vork. Gewg. 100 f., Legirungen 101 1, Best. 105, Trennung von Cadmium 105 2, Titration nach *Volhard* 106 Anm., Nachw. 109 f., 110 1, 111 2.

Kupferalaun: 111.
Kupferamalgam: 158.
Kupferchlorid: 103.
Kupferchlorür: 105, Dampfd. 106$_1$, Formel 117$_1$, Anw. 195.
Kupfercyanid: 105$_2$.
Kupfercyanür: 105$_2$.
Kupfercyanürcyanid: 105$_2$.
Kupferglanz: 100.
Kupferhammerschlag: 102.
Kupferhydroxyd: 107, Const. 107$_1$.
Kupferhydroxyd, braunschwarzes: 107$_2$.
Kupferhydroxydul: 104.
Kupferindig: 100.
Kupferjodür: 105$_2$.
Kupferkies: 100.
Kupferlasur: 100, 110.
Kupfermünzen: Zus. 101$_1$.
Kupfernickel: 335.
Kupferoxyd: 103.
Kupferoxydammoniak: 107.
Kupferoxydsalze: 103 f., Verh. gegen Ammoniak 109 f., gegen Ferrocyankalium 110$_1$, gegen Eisen und Zink 111.
Kupferoxydul: 104.
Kupferoxydulsalze: 104 f.
Kupferrhodanid: 105$_2$.
Kupferrhodanür: 106 Anm.
Kupferrost: 111.
Kupferstein: Gewg. 101 Anm.
Kupfersulfat: 107.
Kupfersulfatammoniak: 110.
Kupfersulfür: 104.
Kupfervitriol: 102, 107 f., Abscheidung von Jod 295$_1$.
Kupferwasserstoff: 252$_2$.

Lackfarben: 181.
Lac sulfuris: Bild. 86, 135 Anm., 281, 287 Anm.
Laming'sche Masse: 328$_2$.
Lampenruss: 189$_1$.
Lana philosophica: 152.
Landpflanzen: Zus. der Asche 82 f.
Lanthan: 169$_1$.
Lapis divinus: 111.
Lapis infernalis: 116.
Lapis lazuli: 185.
Lasurstein: 110$_4$, 185.
Leblanc's Process: 93.
Legirungen: 46$_3$.
Legirungen: von Kupfer 101$_1$, von Silber 114, von Gold 120$_2$, von Zink 150$_3$, von Cadmium 155$_3$, von Quecksilber 157, von Aluminium 178, von Zinn 215, von Blei 222$_3$, von Wismuth 269$_1$.
Leichtmetalle: 20$_1$.
Letternmetall: 222$_3$.
Leuchten: Ursache des Leuchtens der Flammen 191 f.
Leuchtgas: 190.
Leuchtgasfabrikation: Bild. von Ammoniak 235.
Leuchtkraft, von Flammen: 193$_1$.
Leuchtstein, Bologneser: 134$_2$.
Leucit: 184.
Licht, poralisirtes: 132$_1$.
Liquor Ammonii caustici: 236.
Liquor Ammonii anisatus: 236$_2$.
Liquor Ammonii sulfurati: 240.
Liquor Ferri jodati: 326$_2$.
Liquor Ferri oxychlorati: 332$_1$.
Liquor Ferri sesquichlorati: 332$_1$.
Liquor Ferri sulfurici oxydati: 331$_1$.
Liquor Kalii arsenicosi: 84, 262$_1$.
Liquor Kalii carbonici: 84.
Liquor Kalii caustici: 71 f.
Liquor Kalii hypochlorosi: 78$_3$.
Liquor Natrii caustici: 94 Anm.
Liquor Natrii silicici: 97$_1$.
Liquor Plumbi subacetici: 224$_1$.
Liquor Stibii chlorati: 265.
Lithargyrum: 223.
Lithionwässer: 51.
Lithium: Stellung im System, Vork. 65 f., Eig. Verb. 67.
Lithiumcarbonat: 67.
Lithiumchlorid: 67.
Lithiumnitrat: Eig. 99$_1$.
Lithiumphosphat: 67.
Lösungen, übersättigte: 92.
Luft, atmosphärische: 6, Zus. 230 f., Gewichts-Zus. 231$_2$, gasometrische Methode 232 Anm., Gehalt an Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak 233 f., Lösl. in Wasser 233$_1$.

Luftmörtel: 128₁.
Luppe: Garmachen derselben 324 Anm.
Luteokobaltchlorid: 337₁.

Magisterium Bismuthi: 269.
Malachit: 100, 110.
Magnesia alba: 145, 147.
Magnesiamixtur: 146 Anm., Anw. 255.
Magnesia usta: 145.
Magnesit: 132₁, 144, 147₃.
Magnesium: Stellung im System 124 f., Trennung von Alkalien 141₁, Vork. 144 f., Darst. Eig. Verb. 145 ff., Nachw. 147₁, Trennung von Alkalien 147₃, Nachw. 148, Verh. gegen Wasser 149₁.
Magnesiumaurat: 122, Const. 122₁.
Magnesiumbicarbonat; 147 f.
Magnesiumbromid: Vork. 308.
Magnesiumcalciumsilicate: 144.
Magnesiumcarbonat: Vork. 144, Darst. 147₃.
Magnesiumcarbonat, basisches: 147.
Magnesium carbonicum: siehe basisches Magnesiumcarbonat 147.
Magnesiumchlorid: Eig. Verh. gegen Ammoniak, 146 Anm.
Magnesiumhydroxyd: 145.
Magnesiumlicht: 145₂.
Magnesiumnatriumchlorid: 145₁.
Magnesiumnitrat: 146 Anm.
Magnesiumoxyd (Magnesia): 145.
Magnesiumphosphat, tertiäres: 148.
Magnesiumpyrophosphat: 148₂.
Magnesiumsalze: Verhalten gegen Ammoniak 145₃.
Magnesiumsilicate: 144.
Magnesiumspinell: 180 Anm.
Magnesiumsulfat: 146 f., Verh. gegen Ammoniak 146 Anm., Verh. 291₃.
Magnesium sulfuricum: 147.
Magnesium sulfuricum siccum: 147₁.
Magneteisenstein: siehe Magnetit.
Magnetit: 40, 322.
Mangan: Stellung im System 298, Vork. Darst. Eig. Verb. 314 f., Nachw. 315, Best. 315₂, ₃, Unterschied von *Fe, Cr, Al* 315₂, von *Co, Ni, Zn* 315₃, Nachw. 318₂, 319.
Manganblende: 314.
Manganbronce: 101₁.
Mangandioxyd: 316.
Manganchlorür: 314, Verh. 314₃.
Manganheptoxyd: Verh. 298, Charakteristik 318₁, Darst. 318₂.
Manganhydroxyd: 316 Anm.
Manganhydroxydul: 315.
Manganiphosphat: 315.
Manganit: 314.
Manganoacetat: Verh. 183₁.
Manganocarbonat: 315.
Manganochlorid: 314, Verh. 314₃.
Manganohydroxyd: 315.
Manganooxyd: 315.
Manganosalze: Bild. 314, Verh. gegen Ammoniak, der ammoniakalischen Lösung gegen Natriumphosphat 315₁.
Manganosulfat: 314, Verh. 314₂, Anw. bei Permanganat-Titrationen 319₁.
Manganosulfid: 315.
Manganoxyd: 315₄, Charakteristik 318₁.
Manganoxyde: Verh. beim Glühen im Wasserstoffstrom 315₁, Verh. gegen Salzsäure 316₂, Charakteristik 318₁.
Manganoxydul: Vork. 314₁, Darst. Eig. 315, Verhalten Bild. 315₁, Charakteristik 318₁.
Manganoxyduloxyd: Bild. 315₁, 316.
Manganoxydulsalze: Bild. 314.
Mangansaures Kalium: 316, Bild. Const. 317₁, Verh. 317₂, Umwandlung in Permanganat 317₃.
Manganspath: 132₁, 314.
Mangansulfür: 315.
Mangansuperoxyd: Eig. 60₁, 316, Charakteristik 318₁.
Mangansuperoxydhydrat: Bild. 316₁, 317₃.
Mangantetrachlorid: 301₂.
Maremmen: 173.
Marienglas: 133.
Mariotte-Boyle's Gesetz: 7₂.

Markasit: 322.
Marmor: 132, 188.
Marsh'sche Probe: 259.
*Martins*tahl: 324 Anm.
Massenwirkung, bei Reactionen: 59 Anm.
Massicot: 223.
Materie: Unzerstörbarkeit 8, kritischer Zustand 42$_4$.
Mauersalpeter: siehe salpetersaures Calcium 79$_2$.
Meerschaum: 144.
Meerwasser: 51, 90.
Melasse: Verarbeitung 83$_2$.
Mellitsäure: 188$_3$.
Mennige: 227, Const. 227$_2$.
Mercuriammoniumchlorid: 164, Const. 164$_1$.
Mercuriammoniumjodid, basisches: 165$_2$.
Mercuricarbonate, basische: 165 Anm.
Mercurichlorid (Sublimat): 161.
Mercuricyanid: Verh. gegen Ammoniak 163$_1$.
Mercuridiammoniumchlorid: 164.
Mercurijodid: 165, Verh. 165$_3$.
Mercurinitrat: Bild. 159, Verh. gegen Wasser 162$_1$, Eig. 163$_2$.
Mercurinitrat, basisches: 158$_2$.
Mercurioxyd: 162 f.
Mercurisalze: Untersch. von Mercurosalzen 160$_2$, Verh. gegen Reductionsmittel 166 f.
Mercurisulfat: Lösl. 149$_1$, Bild. 158, Eig. 161$_4$, Verh. gegen Wasser 162$_1$.
Mercurisulfat, basisches: 161$_4$.
Mercurisulfid: 165 f., Verh. 166$_1$.
Mercurisulfochlorid: 165$_4$.
Mercurisulfonitrat: 165$_4$.
Mercurius solubilis *Hahnemanni*: 159$_1$.
Mercurius vivus: 157.
Mercurochlorid (Calomel): 159, Verh. gegen Säuren 159$_3$, Untersch. von *Ag Cl* und *Pb Cl*$_2$ 160$_2$, Zers. 160$_3$, Dampfd. 160$_4$.
Mercurochromat: 161, Verh. 161$_3$, 295, Verh. 296$_1$.
Mercurojodid: 160.
Mercuronitrat: Bild. 158, Eig. 158$_2$.
Mercurooxyd: 159, Zers. 159$_1$.
Mercurosalze: Verh. 159$_1$, Nachw. 160, Untersch. von Mercurisalzen 160$_2$, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 161.
Mercurosulfat: Bild. 158.
Messing: 101$_1$.
Metaantimonige Säure: 266$_1$.
Metaantimonsäure: Verh. bei der Natronschmelze 220$_2$, Bild. 265, Darst. Eig. 266, Verh. bei der Alkalischmelze 266$_4$, Nachw. 266$_5$.
Metaarsenigsaures Kalium: 84, 262$_1$.
Metaarsensäure: 263.
Metaborate: Bild. 168$_4$, 172 f., Verh. 176.
Metaborsäure: 175.
Metaborsaures Kalium: 84$_1$, 176$_3$.
Metakieselsäure: 210, Salze 211.
Metallchloride: Bild. 304.
Metallcyanwasserstoffsäuren: Eigenschaften 203 f.
Metalle: 20$_1$, 31, Reaction mit conc. Schwefelsäure 102$_2$ mit Salpetersäure 103$_1$.
Metalle, d. alkalischen Erden: Verh. 125 f.
Metalle, der seltenen Erden: Vork. 169$_1$.
Metalloïde, 20$_1$, 31.
Metallsäuren: 275$_1$.
Metaphosphate: Bild. Const. 255$_1$.
Metaphosphorsäure: 256 f., Const. 256$_2$, Nachw. 257$_1$.
Metaphosphorsaures Silber: 257$_1$.
Metavanadinsäure: 230 Anm.
Metawolframsaures Natrium: 273 Anm.
Metazinnchlorid: 220$_1$.
Metazinnsäure: Bild. 218$_1$, Darst. Eig. 220, Bild. 221$_1$.
Meteorite: 6$_4$, 322.
Methan: 190, Const. 190$_2$.
Mikroorganismen: Vork. in der Luft 234.
Mikroskopie: Anw. von Osmiumtetroxyd 320$_3$.

Milchglas: 137₁.
Milchquarz: 208.
Millon's Reagens: 163₂.
Mineralplomben: 153.
Mineralwässer: 50, Gehalt an Arsen 258.
Minium: 227.
Mischungen, isomorphe: 25₁.
Mörtel, hydraulischer: 128₁.
Mohr'sches Salz: Anw. 319₁, Darst. Eig. 326₃.
Moleküle: 2₂, 12 f., 16, molekulare Gefrierpunktserniederung u. Siedepunktserhöhung 16₂; 18, Molekularcohäsion 42₄.
Molekular-Gewichte: 16, 18.
Molekulartheorie, atomistische: 40₁.
Molekularwärme: 17₃.
Molybdän: 34, 272₁.
Molybdänbleierz: 222.
Molybdänfarbstoff: 272₁.
Molybdänglanz: 272₁.
Molybdänsaures Ammonium: Anw. der salpetersauren Lösung 255, 272₁.
Molybdäntrioxyd: 272₁.
Molybdate: 272₁.
Monazit: 187₂.
Moussiren: 200.
*Muntz*metall: 101₁.
Musivgold: 221.

Natrium: Stellung im System 64 f., Untersch. von Kalium 77, Vork. Darst. 88 f., Eig. 89.
Natriumacetat, wasserfreies: Anw. 261₁.
Natriumaluminat: 97, 179, Const. 179₄, Zers. durch Salmiak 180 Anm.
Natriumaluminiumchlorid: 179₃.
Natriumamalgam: 158.
Natrium biboracicum, s. biboricum: siehe Natriumtetraborat 97 f.
Natriumbicarbonat: Anw. bei Jodtitrirungen 264₄.
Natrium bicarbonicum: siehe primäres Natriumcarbonat 95.
Natrium bromatum: siehe Natriumbromid 91.
Natriumbromid: 91, Vork. 308.
Natriumcarbonat (Soda): 93 ff.
Natriumcarbonat, primäres: 95.
Natrium carbonicum: siehe Natriumcarbonat 95.
Natrium carbonicum siccum: 95₂.
Natrium causticum e natrio: 94 Anm.
Natrium chloratum: siehe Natriumchlorid 89 f.
Natriumchloraurat: 121.
Natriumchlorid (Kochsalz): 89 f.
Natriumchromat: Gewg. 293₃, Bild. aus Chromit 297₁.
Natriumchromit: Oxydation zu Chromat 297₁.
Natriumdichromat: Gewg. 293₃.
Natriumhydroxyd: 93₃.
Natriumhypobromit: Bild. 297₁.
Natriumhyposulfit: siehe Natriumthiosulfat 94₁.
Natrium jodatum: siehe Natriumjodid 91.
Natriumjodid: 91.
Natriummetaaluminat: Const. 180 Anm.
Natriummetaphosphat: 240, Darst. 257, Const. 257₁.
Natriummetasilicat: 211.
Natriummetastannat: 220₁.
Natriumnitrat: 98 f., Bild. aus Algen 98₂.
Natrium nitricum: siehe Natriumnitrat 98 f.
Natriumorthosilicat: 209₁.
Natriumoxyd: 89.
Natriumpentasulfid: Bild. 287 Anm.
Natriumphosphat: primäres 98₁.
Natriumphosphat: secundäres 98.
Natriumphosphat: tertiäres 98₁.
Natrium phosphoricum: s. secundäres Natriumphosphat 98.
Natriumplatinat: 341.
Natriumplatinchlorid, platinchlorwasserstoffsaures Natrium: 77₂, 96 Anm.
Natriumpyroantimonat, secundäres: 96 Anm., 266₄.
Natriumpyrophosphat: Anw. 256₁.
Natriumpyrosulfat: Verh. 287.
Natriumquecksilberchlorid: 161₃.

Natriumsilicat: 97.
Natriumstannat: Bild. 219$_5$, 220 Anm., Lösl. 220$_1$ u. $_2$.
Natriumsulfantimonat: 268$_1$.
Natriumsulfat (Glaubersalz): 91 f., Anw. 219$_8$, Verh. gegen Chlor 305$_1$.
Natriumsulfit: 94$_1$, 286$_1$.
Natriumsulfocarbonat: 200$_2$.
Natrium sulfuricum: s. Natriumsulfat 92.
Natrium sulfuricum siccum: 92$_1$.
Natriumsuperoxyd: Eig. 60$_1$, 89.
Natriumtellurat: 271$_2$.
Natriumtetraborat (Borax): 97 f, 176$_4$.
Natriumtetrasilicat: 209$_1$.
Natriumthiosulfat: 94$_1$, Eig. Const. Verh. 286$_2$, Anw. als Titersubstanz, Bild. 287 Anm., Einstellung der Thiosulfatlösung 295 Anm.
Natrium thiosulfuricum: s. Natriumthiosulfat 94$_1$.
Natriumuranat: 273$_1$.
Natriumwasserstoff: 47$_1$.
Natriumwolframat: 273 Anm.
Natriumzinkat: 153$_3$.
Natronwasserglas: 97, 209$_1$, 211.
Naturwissenschaften: Eintheilung in descriptive, speculative 1$_1$.
Nebelflecke: Spectrum 6$_3$.
Nessler's Reagens: 165$_2$.
Neusilber: 101$_1$.
Nichtmetalle: s. Metalloïde.
Nickel: Stellung im System 320 f., Vork. Eig. Verb. 335 f., Untersch. von *Mn* 336, Trennung von *Co* 337 f., Nachw. 338 f., Trennungen 339$_1$.
Nickelantimonglanz: 335.
Nickelchlorür: 335$_1$.
Nickelcyanür: 337.
Nickelcyanürcyankalium: 337, Verh.
Nickelglanz: 335. [337$_2$.
Nickelhydroxyd (Nickelihydroxyd): Bild. 337$_2$, 338.
Nickelhydroxydul: 336, Verh. 336$_2$.
Nickelmünzen: Zus. 101$_1$.
Nickelocarbonate, basische: 336$_2$.
Nickelochlorid: 335$_1$.
Nickelocyanid: 337.
Nickelohydroxyd: 336, Verh. 336$_2$.
Nickelokaliumnitrit: 338.
Nickelonitrat: 335$_1$.
Nickeloxyd: 336.
Nickelosalze: 335 f., Verh. gegen Ammoniak 336 f., gegen Cyankalium 337, gegen Nitrit 338.
Nickelosulfat: 335$_1$.
Nickelosulfatammoniak: 337$_1$.
Nickelosulfid: 338 f., Verh. 339$_1$.
Nickeloxyd: 338$_2$.
Nickeloxydul: 336.
Nickeloxydulsalze: 335 f., Verh. gegen Ammoniak 336 f., gegen Cyankalium 337, gegen Nitrit 338.
Nickelsulfat: Verh. 291$_3$.
Nickelsulfür: 338 f, Verh. 339$_1$.
Nickeltetracarbonyl: 196.
Nicol'sches Prisma: 132$_1$.
Niederschlagsarbeit: 222$_2$.
Niob: 230$_1$.
Nioboxyfluorid: 230$_1$.
Niobpentachlorid: 230$_1$.
Niobpentoxyd: 230$_1$.
Nitrate: Vork. 230, Bild. 234, Vork. 244, Nachw. 246$_2$ u. $_3$, Untersch. von Nitriten 248$_3$.
Nitrite: Nachw. 248$_3$, 249.
Nitrogenium: 230, Ableitung 230$_3$.
Nitrose Säure: 288$_2$.
Nitrosulforsäure: Bild. 248, 289 Anm.
Nitrosylchlorid: Bild. 246 Anm.
Nitrosylsäure: 250.
Nitrosylschwefelsäure: Bild. 248, 289
Nordhäuser Vitriolöl: 292. [Anm.
Normal-Lösung: Definition 74 Anm.

Octaëder: 26 Anm.
Oleum Lini sulfuratum: 279$_2$.
Oleum phosphoratum: 251.
Oleum tartari per deliquium: 82.
Olivin: 144, 211.
Opal: 204, 208.
Orangit: 187$_2$.
Orthoantimonsäure: 266$_2$.
Orthoarsenige Säure: 262.
Orthobleisäure: 227.
Orthobleisaures Bleioxyd: 227.
Orthoformen, der Säuren: 206$_1$.

Orthokieselsäure: 206₁, 209, Bild. 209₁, Verh. 209₂, Salze 211.
Orthoklas: 177, 184.
Orthokohlensäure: 206₁.
Orthokohlensäureäthyläther: 206₁.
Orthophosphorsäure: 254 f.
Orthovanadinsäure: 229₄.
Osmiridium: Vork. 320₂ u. ₃, 321₂.
Osmium: 320₃, Vork. 339₃.
Osmiumsaures Kalium: 320₃.
Osmiumtetroxyd: 320₃.
Osmose: 180₁.
Oxalsäure: Anw. beim Titriren 74 Anm., Nachw. 137, Anw. zur Fällung von seltenen Erden 169₁, Verh. gegen Schwefelsäure 195, Anw. zur Werthbest. von Braunstein 316₃, zur Einstellung von Permanganat 319₁, Verh. gegen Ferrisalze 328₁.
Oxalsaures Baryum: 143 Anm.
Oxalsaures Calcium: 137, Verh. 137₂.
Oxalsaures Eisenoxydul: 328.
Oxyammoniak: 242.
Oxydation: 47₃, 275.
Oxydationsflamme: 193.
Oxyde: 6₇, 21, 275, Untersch. 275₁.
Oxydform: Einfluss auf die Eigenschaften der Elemente 318₁.
Oxydimercuriammoniumjodid: 165₂.
Oxygenium: 274.
Oxyhämoglobin: Spectrum 196.
Ozon: Bild. 39₁, Vork. in der Luft 234; 276, Verh. 276₁, Lösl. Const. Eig. 277, Nachw. 277₃, 278₁, neben Wasserstoffsuperoxyd
Ozonisirung: 276₃. [278₂.

Palladium: 321₃, Vork. 339₃.
Palladiumasbest: Anw. 46₂.
Palladiumchlorid: 321₃.
Palladiumchlorür: Reduction durch Kohlenoxyd 195, 321₃.
Palladiumcyanür: 321₃.
Palladiumjodür: Bild. 313 Anm., 321₃.
Palladiumsulfür: 321₃.
Palladiumwasserstoff: 44, 46, 321₃.
Palladonitrat: Anw. 313 Anm.
Paracyan: Bild. 118, 163₁.
Paraffin: Anw. 192₃.
Passauer Schmelztiegel: 184₂.
Patina: 102.
Pattinsoniren: 113 Anm.
Pentathionsäure: 284 Anm.
Perchlorate: Untersch. von Chloraten 306₁, Bild. 307, Verh. beim Glühen 307₃.
Perioden, des natürlichen Systems: 23 ff.
Periodicität: Gesetz der 17, 19 ff., der Valenz 19₁, 21₂, 24₃, des spec. Gew, des Atom-Vol. 23 Anm.
Permanentweiss: 142.
Permanganat-Titrationen: 319₁.
Perowskit: 186₁.
Perschwefelsäure: 283₄.
Petalit: 211.
Petroleum: 188, Bild. 326₁.
Pfannensäure: 289.
Pfefferminzwasser: 52 Anm.
Pflanzenathmung: 197₁.
Pflanzenkörper: Gehalt an Stickstoff 230.
Phenol: Titration 310₁.
Phosgen: 196.
Phosphate: 255, Const. Verh. beim Erhitzen 255₁.
Phosphite: 254.
Phosphor: Vork. 135, Gewg. 136, Stellung im System 229 f.
Phosphor, gelber: Vork. Darst. 250 f., Gewg. 250₂, Nachw. Eig. 251, Dampfd. 251₂, Verh. gegen Kalilauge 252, beim Liegen an der Luft 253, langsame Oxydation 276.
Phosphor, rother: Darst. 251 f., Eig. 252.
Phosphor, schwarzer: Darst. Eig. 252.
Phosphorbronce: 101₁.
Phosphorige Säure: Bild. 59₂, Einw. auf Sublimat 167₁; 253, Const. 253₃.
Phosphorit: 126, 135, 250.
Phosphoroxychlorid: 254₃.
Phosphorpentachlorid: Best. der Dampfd. 16₁, 54₃, 254, Darst. Eig. Verh. 254₃.
Phosphorpentafluorid: Dampfd. 16₁.
Phosphorpentasulfid: 254₁.
Phosphorpentoxyd: 254.

Phosphorsäure: Bild. 59₂, Gew. 136, Nachw. 148, Bild. 253, Const. 253₃, Bild. Gewg. 254 f., Nachw. Best. 255 f., Reactionen 256, Trennung von den alkalischen Erden 333₁.
Phosphorsäureanhydrid: 254.
Phosphorsäure, Orthoform: 254₂.
Phosphorsalz: 239, Const. 239₂, Verh. beim Erhitzen 257₁.
Phosphorsalzperle: Anw. zum Nachw. von Kieselsäure 212, Eig. 240; 257₁.
Phosphorsaures Aluminium: 184.
Phosphorsaures Ammonium-Natrium: 239.
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium: 148.
Phosphorsaures Baryum, einfach saures: 143.
Phosphorsaures Baryum, normales: 143.
Phosphorsaures Baryum, zweifach saures: 143₂.
Phosphorsaures Calcium, einfach saures: 135.
Phosphorsaures Calcium, normales: 135.
Phosphorsaures Eisenoxyd: 256, 333, Anw. 333₁.
Phorphorsaures Kalium, einfach saures: 84₁.
Phosphorsaures Kalium, normales: 84₁.
Phosphorsaures Kalium, zweifach saures: 84₁.
Phosphorsaures Lithium: 67.
Phosphorsaures Magnesium, normales: 148.
Phosphorsaures Natrium, einfach saures: 98.
Phosphorsaures Natrium, normales: 98₁.
Phosphorsaures Natrium, zweifach saures: 98₁.
Phosphorsaures Silber: 256.
Phosphortetroxyd: 253₁.
Phosphortribromid: Verhalten gegen Wasser 309.
Phosphortrichlorid: 253, Darst. 253₂.
Phosphortrijodid: Verh. gegen Wasser 311 f.
Phosphortrioxyd: 253₁.
Phosphorus: 250.
Phosphorwasserstoff, gasförmiger: 252, Verh. 252₃.
Phosphorwasserstoff, flüssiger: 252, Eig. 252₃.
Phosphorwasserstoff, fester: 252₃.
Photographie: Anw. von Silbersalzen 117, Anw. von Natriumthiosulfat 287 Anm.
Physik: Untersch. von Chemie 1.
Pinksalz: 219, Eig. 219₁.
Platin: Stellung im System 320 f., Vork. Darst. 339 f., Eig. Verb. 340 f., Nachw. 341, 341₂.
Platinaminverbindungen: 341₃.
Platinasbest: Anw. 287₁.
Platinchlorid: 340 f., Darst. 341₁.
Platinchlorür: 341, Verh. gegen Ammoniak 341₃.
Platinchlorwasserstoffsäure: 76₄, 96 Anm., Const. 121₃, 341.
Platinchlorwasserstoffsaures Ammonium: 241.
Platinchlorwasserstoffsaures Cäsium: siehe Cäsiumplatinchlorid 87.
Platinchlorwasserstoffsaures Kalium: siehe Kaliumplatinchlorid 77.
Platinchlorwasserstoffsaures Natrium: siehe Natriumplatinchlorid 77₂.
Platinchlorwasserstoffsaur. Rubidium: siehe Rubidiumplatinchlorid 87.
Platindioxyd: 341.
Platindisulfid: 341₂.
Platinerz: 339, Zus. 339₃.
Platinfeuerzeug: 45.
Platinichlorid: 340 f., Darst. 341₁.
Platinihydroxyd: 341.
Platiniridium: Vork. 321₂.
Platinisalze: 341.
Platinmetalle, Reihenfolge der: 35.
Platinmohr: 45₂.
Platinsäure: 341.
Platinochlorid: 341, Verh. gegen Ammoniak 341₃.
Platinocyankalium: 204, 341.
Platinocyanwasserstoffsäure: 204₂, [341.
Platinohydroxyd: 341.

Platinoxyd: 341.
Platinsalmiak: 241, Verhalten beim Glühen 241₁, Darst. 340.
Platinschwamm: Wirk. Darst. 45₂, 241₁, Darst. 340 f.
Platinschwarz: Darst. 340.
Plumbago: 188₃.
Plumbum: 222.
Plumbum aceticum: 224₁.
Plumbum hydricocarbonicum: 226.
Plumbum oxydatum: 223.
Polirroth: 292₁.
Pollux: Analyse desselben 87₃.
Polyborsäuren: Bild. 168.
Polykieselsäuren: 211.
Polysäuren: 209.
Polysulfide, von Kalium: 86.
Polythionsäuren: 283, Verh. 283₆.
Polywolframsäuren: 273 Anm.
Porzellan: 184.
Porzellanthon: 177, 184.
Potasche: 82 f.
Präparirsalz: 220 Anm.
Praseokobaltchlorid: 337₁.
Proustit: 112.
Puddelstahl: 324 Anm.
Purpureokobaltchlorid: 337₁.
Pyrargyrit: 112.
Pyrit: 322.
Pyroantimonsäure: 266, Nachw. 266₅.
Pyroantimonsaure Alkalien: Bild. 266₄.
Pyroantimonsaures Natrium: Bild. 220₂, 266₄.
Pyroantimonsaures Natrium, saures: 96 Anm., Bild. 220₂, 266₄.
Pyroarsensäure: 263.
Pyrolusit: 314, 316.
Pyrophorisches Eisen: 324, 328₁.
Pyrophosphate: Bild. Const. 255₁.
Pyrophosphorsäure: 256, Const. Nachw. 256₁.
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd: 256₁.
Pyrophosphorsaures Eisenwasser: 256₁.
Pyrophosphorsaures Magnesium: 148₂.
Pyrophosphorsaures Natrium: Anw. 256₁.
Pyrophosphorsaures Silber: 256₁.
Pyroschwefelsäure: Gewg. von krystallisirter 287₁, Vork. 291 f., Eig. 292.
Pyroschwefelsaures Kalium: 85.
Pyrosulfate: Verh. 291.
Pyrovanadinsäure: 230 Anm.

Quarz: 204, 208.
Quecksilber: Verh. gegen Wasser 149₁, Schmelzp. Siedep. 149₁, Vork. 156 f., Stellung im System 148 f., 157₃, Verh. 158, Nachw. 166 f., Trennungen 166₁, Best. 167₁.
Quecksilbercarbonat: Verh. 149₁.
Quecksilberchlorid (Sublimat): Bild. 158, Eig. 161 f., Verhalten gegen Wasser 162₁, Einw. auf Bacterien 162₂, Verh. gegen Alkalicarbonate 164₂.
Quecksilberchlorür (Calomel): 159 Verh. gegen Säuren 159₃.
Quecksilbercyanid: 163₁, Eig. 202.
Quecksilbercyanidammoniak: Einw. auf Schwefelkupfer 111, auf Schwefelzink 154 f., Zus., Anw. als Reagens 163₁, Einw. auf Mangansulfür 315₃, auf Palladiumsulfür 321₃, auf Eisensulfür 331, auf Nickel- u. Kobaltsulfür 339₁.
Quecksilberjodid: 165.
Quecksilberjodür: 160.
Quecksilberluftpumpe, selbsthätige von *Kahlbaum:* 57₂.
Quecksilberoxychlorid: 162₄, 164, Bild. 305₁.
Quecksilberoxyd, gelbes: 162 f.
Quecksilberoxyd, geschlämmtes: Verh. gegen Chlor 305₁, Anw. 337₂.
Quecksilberoxyd, rothes: Bild. 158, Eig. Darst. 163.
Quecksilberoxydul: Verh. 104₂, 159.
Quecksilberperjodid: Const. 312₁.
Quecksilbersulfid: 165 f.
Quellwasser: 49 f.

Raoult's Regel: 91₁.
Rasenbleiche: 61₁.
Raseneisenstein: 322.

Rauchtopas: 208.
Reactionen: endothermische 53 Anm., exothermische 53 Anm., umkehrbare 58$_5$.
Realgar: 258.
Reduction: 47$_3$.
Reductionsflamme: 194.
Regenerativ-Oefen: 194.
Reihen: paare und unpaare der Elemente 25, 30.
Reissblei: 188$_3$.
Reste (Radicale): 61$_3$.
Retortenkohle: 189$_1$.
Rhodanammonium: Anw. zur Titration von Silber nach *Volhard* 118$_3$.
Rhodankalium: Anw. 333.
Rhodansilber: 118.
Rhodium: 321$_1$.
Rhodiumchlorid: 321$_1$.
Rhodiumdioxyd: 321$_1$.
Rhomboëder: 26 Anm.
Rinmann's Grün: 152$_3$, 155$_1$.
Römischer Alaun: 182$_2$.
Röstprocess: 222$_2$.
Roheisen: Bild. 323 Anm., Entphosphorung 324 Anm.
Rosenquarz: 208.
Rosenwasser: 52 Anm.
Roseokobaltchlorid: 337$_1$.
Rose's Metall: 269$_1$.
Rothbleierz: 222, 292.
Rotheisenstein: 322.
Rothes Ultramarin: 185$_1$.
Rothgültigerze: 112. 267, Zus. 267$_2$.
Rothkupfererz: 100.
Rothspiessglanz: 267.
Rothzinkerz: 153 Anm.
Rubidium: Vork. Eig. Verb. 87 f.
Rubidium-Alaun: Lösl. 87.
Rubidiumplatinchlorid: Lösl. 87.
Rubidiumtrijodid: 78$_2$, 312$_1$.
Rubin: 177 f.
Ruthenium: 320$_2$, Vork. 339$_3$.
Rutheniumtetroxyd: 320$_2$.
Ruthensaures Kalium: 320$_2$.
Rutil: 186$_1$.

Säuerlinge: 50, 197.
Säuren: 58, 72$_3$.
Sal ammoniacum: 235$_2$.
Sal Carolinum factitium: 92$_1$.
Sal cornu cervi volatile: 239.
Salmiak: Best. der Dampfd. 16$_1$, 54$_3$, Gewg. 235, Darst. 235$_2$, Bild. 237, Const. 237$_3$, Eig. 238, Dissociation 238$_2$.
Salmiakgeist: 236.
Sal mikrokosmicum: 239.
Sal mirabile *Glauberi*: 92.
Salpeter, cubischer: siehe Natriumnitrat 98 f.
Salpeter (Kalisalpeter): 79 f.
Salpeterplantagen: 80 Anm.
Salpetersäure: Dissociation 103$_1$, Reductionsproducte 242$_3$, Bild. 243$_3$, Vork. Darst. 244, Verh. beim Destilliren 244$_3$, Eig. 245, Const. 246$_1$, Nachw. 246 f.
Salpetersäure-Aethyläther: Verh. bei der Reduction 242$_3$.
Salpetersäureanhydrid: 244$_1$.
Salpetersäure, rothe, rauchende: 245.
Salpetersaures Ammonium: Darst. Eig. 234$_2$.
Salpetersaures Baryum: 140.
Salpetersaures Blei: 223.
Salpetersaures Calcium: 79$_2$.
Salpetersaures Kalium (Salpeter): 79 f.
Salpetersaures Kobaltoxydul: 335$_1$.
Salpetersaures Kupferoxyd: 103.
Salpetersaures Lithium: 99$_1$.
Salpetersaures Magnesium: 146 Anm.
Salpetersaures Natrium (Chilisalpeter): 98 f.
Salpetersaures Nickeloxydul: 335$_1$.
Salpetersaures Palladiumoxydul: Anw. zum Nachw. von Jod, 313 Anm.
Salpetersaures Quecksilberoxyd: 163$_2$.
Salpetersaures Quecksilberoxydul: 158$_3$.
Salpetersaures Silber: 114.
Salpetersaures Strontium: 138.
Salpetersaures Wismuth: 269.
Salpetrige Säure: Zers. 247$_3$, Bild. 248, Nachw. 248$_3$, 249.
Salpetrigsäure-Aether: Darst. 248$_1$.
Salpetrigsäureanhydrid: 248.
Salpetrigsaure Alkalien: Bild. 248, Const. 248$_2$.
Salpetrigsaures Ammonium: Verh. 231, Const. 231$_1$, Darst. Eig. 235$_1$.

Salpetrigsaures Kalium: 80 f.
Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium: 338, Bild. 338$_1$.
Salpetrigsaure Salze: Nachw. 248$_3$,
Sal Urinae fixum: 239. [249.
Sal Urinae volatile: 239.
Salzbildner: 300.
Salze: 62$_2$, 73$_1$.
Salze, basische: 180$_2$.
Salze, normale (neutrale): 64$_2$, 73$_1$.
Salze, primäre: 65$_2$, 73$_1$,
Salze, saure: 73$_1$.
Salze, secundäre: 65$_2$, 73$_1$.
Salze, tertiäre: 73$_1$.
Salzgärten: 90$_2$.
Salzsäure: Nachw. Titration 116$_2$, 303, Verh. beim Destilliren 303$_1$.
Samarium: 169$_1$.
Sandstein: 208.
Saphir: 177 f.
Sassolin: 173.
Sauerstoff: Darst. aus Chlorkalk 131$_1$, Nachw. 249$_2$, Stellung im System 270 f., Vork. Darst. 274 f., Gewg. 274$_2$ u. $_3$, Eig., Nachw. 275, Darst. 294$_3$.
Scandium: 33, 169$_2$.
Scandiumhydroxyd: 169$_2$.
Scandiumoxyd: 169$_2$.
Scandium-Reihe: 187.
Schafschweiss-Kohle: Verarbeitung 83.
Scheelbleierz: 222, 272$_2$.
Scheele's Grün: 111, 262, Darst. Eig. 262$_2$.
Scheelit: 272$_2$.
Scheidewasser: 245.
Scherbenkobalt: 258.
Schiefer, lithographischer: 132.
Schiesspulver: 81$_1$.
Schlagende Wetter: 191$_1$.
Schlempe: Verarbeitung 83$_3$.
Schlippe'sches Salz: 268, Darst. 268$_1$.
Schmelztemperatur: 55$_2$.
Schmelzwärme, latente, des Wassers: [56.
Schmiedeeisen: 324 Anm.
Schnellloth: 215.
Schwarzkupfer: Gewg. 100$_4$.
Schwarzkupfererz: 100.
Schwefel: Regeneration aus den Sodarückständen 94$_1$, Reaction mit conc. Schwefelsäure 102$_2$, Stellung im System 270 f., Verh. 272 Anm., Vork. 278 f., Bild. 278$_3$, Eig. 279, Lösl. 279$_1$, Modificationen 280, Nachw. 281, Verh. gegen Chlor, Oxyde 283 ff., Verh. gegen Natronlauge 287 Anm.
Schwefelammonium, farbloses: 240, Darst. 240$_2$.
Schwefelammonium, gelbes: 240, Reactionen 240$_2$, Anw. als Gruppenreagens 240$_3$, Einw. auf Ferrisalze 334.
Schwefelbaryum: 141$_3$.
Schwefelblei: 227, Verh. 227$_1$.
Schwefelblumen: 279, Eig. 279$_1$.
Schwefelcadmium: 156, Eig. Verh. [156$_2$.
Schwefelcalcium: 134.
Schwefelchlorür: 283.
Schwefeldampf: Molekulargewicht [280$_1$.
Schwefeldichlorid: 283$_2$.
Schwefeldioxyd (schweflige Säure): Bild. 102, Anw. 271$_1$ u. $_2$, Bild. 281, Darst. Eig. Verh. 284, Anw. 284$_1$, Reductionen 284$_2$, Verh. 285, Titration 285$_1$, Nachw. 285$_2$, Bild. Nachw. 286, Darst. eines Gemengels mit Sauerstoff 287$_1$, Gewg. 288$_2$.
Schwefelheptoxyd: Bild. 39$_1$, 283$_4$.
Schwefelkalium: 85.
Schwefelkies: 322.
Schwefelkohlenstoff: 190$_1$, Einw. auf Schwefelkalium 200$_2$, Anw. 279 f., Färbung durch Brom 309, durch Jod 309$_2$, 311.
Schwefelkupfer: 111.
Schwefelkupfererze: Silbergehalt 112.
Schwefelleber: 86.
Schwefelmilch: 281.
Schwefel-Reihe: Charakteristik 272 Anm.
Schwefelsäure: Verh. der verdünnten gegen Zink 40 f., Dissociation 102$_2$, Nachw. 142$_3$, Bild. Vork. Gewg. 288, Bleikammerprocess 288$_2$, 289, Eig. 290 f., Hydrate 290$_1$, Salze, Nachw. 291.
Schwefelsäure, englische: 290.
Schwefelsäure-Hydrate: 290$_1$.

Schwefelsäure, rauchende: Verh. 287, Eig. 292.
Schwefelsaures Aluminium: 181.
Schwefelsaures Ammonium: 238₁.
Schwefelsaures Baryum: 142.
Schwefelsaures Blei: 225, Verh. 225₂ u. ₃.
Schwefelsaures Cadmium: 155₅.
Schwefelsaures Calcium: 133.
Schwefelsaures Eisenoxyd: 331₁.
Schwefelsaures Eisenoxydul: 326, Gewg. Verh. 326₃.
Schwefelsaures Kalium: 84 f.
Schwefelsaures Kalium, saures: 85.
Schwefelsaures Kobaltoxydul: 335₁.
Schwefelsaures Kupferoxyd: 102, 107 f.
Schwefelsaures Kupferoxydul: 105₂.
Schwefelsaures Manganoxydul: 314, Verh. 314₂.
Schwefelsaures Magnesium: 146 f.
Schwefelsaures Natrium: 91 f.
Schwefelsaures Nickeloxydul: 335₁.
Schwefelsaur. Quecksilberoxyd: 161₄.
Schwefelsaures Quecksilberoxydul: 158.
Schwefelsaures Silber: 114, 119.
Schwefelsaures Strontium: 138 f.
Schwefelsaure Thonerde: 181.
Schwefelsaures Wismuth: 269₃.
Schwefelsaures Zink: 154.
Schwefelsesquioxyd: 283₃.
Schwefelsilber: Vork. 112, Bild. 118 f.
Schwefeltetrachlorid: 283₂.
Schwefeltrioxyd: 287, Gewg. 287₁, Bild. 327 Anm.
Schwefelwässer: 50.
Schwefelwasserstoff: Bedingungen bei der Fällung von Metallsulfiden 226₄, Anw. als Gruppenreagens 240₃, 281, Lösl. Verh., Eig., Nachw. 282, Reductionen 282₁, Titration 282₂, Einw. auf Ferrisalze 333 f.
Schwefelwismuth: 270, Verh. 270₁.
Schwefelzink: 154, Verh. 154₃.
Schweflige Säure: Einw. auf Sublimat 167₁, Verh. gegen Chromate 284₂, Chlor, Brom, Jod 285, Permanganat, Eisenoxyd-, Goldsalze, Braunstein und Bleisuperoxyd 285 Anm., Eig. 285 f., Titration 285₁, Nachw. 285₂.
Schweflige Säure, symmetrische: 286₁.
Schweflige Säure, unsymmetrische: 286₁.
Schwefligsäureanhydrid: 284.
Schwefligsaures Baryum: 286₁.
Schwefligsaures Natrium: 94₁, 286₁.
Schweinfurter Grün: 262₂.
Schweizer's Reagens: 107.
Schwermetallcyanide: Eig. 202 f.
Schwermetalle: 20₁.
Schwerspath: 139.
Seepflanzen: Zus. der Asche 82₃.
Seide: Beschweren mit Pinksalz 219, mit wolframsaurem Natrium 273
Seifenstein: 94 Anm.
Seignette-Salz: 76₁.
Selen: 271₁, Verh. 272 Anm.
Selendioxyd: 271₁.
Selenige Säure: 271₁.
Selensäure: 271₁.
Selenwasserstoff: 271₁.
Selenzellen: 271₁.
Serpentin: 144, 211.
Siedepunktserhöhung, molekulare: 16₂.
Siedetemperatur, absolute: 43 Anm.
Silber: Stellung im System 99₂, Vork. 112, Gewg. 112 f., Eig. 114, Nachw., Titration nach *Gay-Lussac*, nach *Mohr* 116₂, nach *Volhard* 118₂, Nachw. 119₁.
Silberamalgam: 158.
Silberantimonglanz: 112.
Silberarsenat: 261₁.
Silberarsenit: Bild. 260, 261₁, 262.
Silberbaum: 158₁.
Silberblick: 113 Anm.
Silberbromid: 117.
Silberchlorid: 116 f.
Silberchromat: 296 f., Verh. 296₁.
Silbercyanid: 118, Verh. 203.
Silberglätte: 223.
Silberglanz: 112.
Silberhydroxyd: 115₁.
Silberhyponitrit: Darst. 250₁.
Silberjodid: 117.
Silberkupferglanz: 112.
Silbermetaphosphat: 257₁.

Silbernitrat: 114, Eig. 115, Anw. als Reagens 119.
Silbernitratammoniak: 116[1].
Silbernitrit: 115[4].
Silberoxyd: 115, Abscheidung durch Borax 176[4].
Silberphosphat: 256.
Silberpyrophosphat: 256[1].
Silberrhodanid: 118.
Silbersulfat: 114, 119.
Silbersulfid: Bild. 118 f.
Silbersuperoxyd: 115[2], Bild. 277.
Silbertetraborat: 176[4].
Silberthiosulfat: 287 Anm.
Silicate: Vork. 204, Aufschliessen mit Flusssäure 206[2], Zus. 211, Aufschliessen 212.
Silicium: Stellung im System 186, Vork. Darst. Eig. Verb. 204 f.
Siliciumbronce: 101[1].
Siliciumchlorid: 205 f., Darst. 206[1].
Siliciumchloroform: 205, Verh. 205[2].
Siliciumdioxyd: Vork. 204, Darst. Eig. 208, Best. 210[1], Nachw. 212.
Siliciumfluorid: 206 f., Bild. 206[2], Verh. gegen Wasser 207[1], Bild. 208, 300.
Silicium-Reihe: 186.
Siliciumwasserstoff: 205, Reindarst. 205[1].
Sirupus Ferri jodati: 326[2].
Sirupus Ferri oxydati: 332[2].
Smalte: 339[2].
Smaragd: 124[1].
Smirgel: 177.
Soda: 95.
Sodarückstände: 94, Aufarbeitung 94[1], 134[2].
Solutio arsenicalis *Fowleri:* 84.
Solvey-Process: 95.
Sonne: Vork. von irdischen Elementen 6[1].
Soolwässer: 50, 90.
Soret's Element X: 169[1].
Spannkraft: siehe Tension.
Spatheisenstein: 132[1], 322.
Spectralanalyse: 66[1].
Spectralapparat: 66[1].
Spectroskop: siehe Spectralapparat
Speiskobalt: 335. [66[1].
Sphenoïde, rhombische: 26 Anm.
Spiegeleisen: 323 Anm., Bild. von Kohlenwasserstoffen. 326[1].
Spinelle: 180 Anm.
Spiritus fumans *Libavii:* 218 f.
Spodium: 189[1].
Spratzen, des Silbers: 114.
Stabeisen: 324 Anm.
Stärkelösung: Anw. als Indicator 265 Anm., 285[1].
Stahl: 323 Anm.
Stahlwässer: 51.
Stangenschwefel: 279.
Stannate: Bild. 219 f.
Stannichlorid: 228 f, Bild. 219[4].
Stannihydroxyd: 219, Bild. 219[2].
Stannioxyd: 220.
Stannisalze: Verh. 216 f., Eig. 218, Bild. 219, Nachw. 221.
Stannisulfid: Bild. 218[2], Darst. Eig. 221, Verh. 221[1].
Stannochlorid: 215, Lösl. 215[3], Anw. als Reductionsmittel 216, 216[1] u. [2].
Stannochlorid, basisches: Bild. 215[4].
Stannonitrat: 218[3].
Stannooxyd: 217.
Stannosäure: 217 Anm.
Stannosalze: Untersch. von Stannisalzen 216 f., Eig. 217 f.
Stannosate: 217 Anm., Zers. 217[1].
Stannosulfat: 218[3].
Stannosulfid: 217, Eig. 218[1] u. [2], Umwandlung in Stannisulfid 218[2].
Stannum: 214.
Stannum chloratum: 215.
Stassfurter Abraumsalze: 68, 144.
Status nascens: 47[2].
Staub, atmosphärischer: 234.
Stearin: Anw. 192[3].
Steinkohle: 188, 189[1], Stickstoff-
Steinöl: 188. [gehalt 235.
Steinzeug: 184[2].
Stibium: 264.
Stibium sulfuratum aurantiacum: 267.
Stibium sulfuratum nigrum: 267.
Stickoxyd: Bild. 103, Verh. gegen Eisenvitriol 246[3], Darst. Eig. 249, Bild. 338[1].
Stickoxydul: Darst. 249 f., Const. 249[3], Eig. 250.

Stickstoff: Nachw. 202₃, Stellung im System 229 f., Vork. Darst. 230 f., Gewg. 231₁, Nachw. 231, Aufnahme durch Pflanzen 233₂, Ammoniumtheorie 237₃, Vereinigung mit Sauerstoff 243₃, Bild.
Stickstoffcalomel: 243₁. 297₁.
Stickstoffdioxyd: Bild. 223, 243₃, 244, Darst. Eig. Verh. 247.
Stickstoffpentoxyd: 244₁.
Stickstoffperoxyd: siehe Stickstoffdioxyd 247.
Stickstoffsilber: 243₁.
Stickstofftetroxyd: Darst. Eig. Verh. 247, Const. 247₂.
Stickstofftitan: 187 Anm.
Stickstofftrioxyd: Darst. Eig. 248, Verh. 248₁.
Stickstoffwasserstoffsäure: 242 f., Darst. Eig. Const. 243₁, Synthese 249₃, Const. 312₁.
Stickstoffwasserstoffsaures Natrium: Darst. 243₁, Synthese 249₃.
Stöchiometrie: 8₂.
Strahlkies: 322.
Strass: 137₁.
Strontianit: 132₁, 138.
Strontium: Trennung von Baryum 129₄, Vork. Eig. Verb. 138 f., Trennung von Calcium 138₁, von Baryum 138₃, 139₁, Nachw. 139, Stellung im System 124 f., 139₂.
Strontiumcarbonat: Verh. beim Erhitzen 127₂, Eig. 139, 140 Anm.
Strontiumchlorid: 138, Eig. 138₃.
Strontiumchromat: Lösl. 140 Anm.
Strontiumhydroxyd: Verh. beim Erhitzen 127₄, Eig. 138, Bild. 138₂, Verh. 140 Anm.
Strontiumnitrat: 138, Eig. 138₁.
Strontiumoxyd: 138.
Strontiumsulfat: 138 f., Verh. 139₁, 140 Anm.
Structur: organisirte 5₂.
Structurformeln: 40₁.
Sublimat: 161.
Sublimat-Gaze: 161₃.
Sublimation: 51₁.
Sublimat-Watte: 161₃.
Suffionen: 173.
Sulfantimonate: 268 f.
Sulfantimonite: 267, Vork. 267₂.
Sulfantimonsaures Natrium: 268₁.
Sulfarsenate: 264.
Sulfarsenigsaures Kalium: 263, Bild. 264 Anm.
Sulfarsensaures Ammonium: 263₃, 264 Anm.
Sulfarsensaures Kalium: 264.
Sulfate: Vork. 279, 288, Bild. Eig. 291, Const. 291₂, Verh. 291₃.
Sulfate, der seltenen Erden: 169₁.
Sulfide: Füllung durch Schwefelammon 240₃, durch Schwefelwasserstoff 282.
Sulfindiumsaures Kalium: 170₂.
Sulfite: 286.
Sulfocarbonate: 200₂.
Sulfogermanate: 214₁.
Sulfokohlensäure: 200₂.
Sulfoplatinate: 341₂.
Sulfosäuren: Definition 200₂.
Sulfosalze: 86₁.
Sulfur: 278.
Sulfur auratum Antimonii: 267.
Sulfur citrinum: 279.
Sulfur depuratum: 279₁.
Sulfur griseum s. caballinum: 279₂.
Sulfur lotum: 279₁.
Sulfur praecipitatum: 281.
Sulfur sublimatum: 279.
Sumpfgas: 190.
Superoxyde: Definition 60₁.
Superphosphat: Gewg. 136, Zus. 136₁, Zus. 251 Anm.
Syenit: 208.
Sympathetische Tinte: 336₁
Synthese: 9.
System, periodisches: 17 ff.
System: reguläres oder tesserales 25₁, hexgonales, quadratisches oder tetragonales, rhombisches, monoklines oder monosymmetrisches 26 f., triklines oder asymmetrisches [27 Anm.
Tabelle: der Elemente 4, des periodischen Systems 28/29.
Tachydrit: 128₃.
Talcum: 144₃.
Talg: Anw. 192₃.

Talk: 144, Anw. 144₃.
Talkerde: 145.
Talkspath: 144₂.
Talmi: 101₁.
Tannenwaldluft: 277₂.
Tantal: 230₂.
Tantalpentoxyd: 230₁.
Tartarus depuratus: 76.
Tartarus natronatus: 76₁
Tartarus stibiatus: 265.
Tellur: 35, 271₂, Verb. 272 Anm.
Tellurate: 271₂.
Tellurdioxyd: 271₂.
Tellurige Säure: 271₂.
Tellursäure: 271₂.
Tellursaures Natrium: 271₂.
Tellurtrioxyd: Eig. 272 Anm.
Tellurwasserstoff: 271₂.
Temperatur, kritische: 42₄.
Tension, des Wasserdampfes: 57₁.
Terbium: 169₁.
Terpentinöl: Lösl. von Ozon 277.
Tetraborate: 176.
Tetraborsäure: 175.
Tetraborsaures Kalium: 84₁.
Tetradymit: 268, 271₂.
Tetraëder: 26 Anm.
Tetrakieselsäure: 211.
Tetramethylammoniumhydroxyd: Const. 237₁.
Tetrathionsäure: 284 Anm.
Tetrathionsaures Natrium: 286₂.
Thallichlorid: 171 Anm.
Thallihydroxyd: 171 Anm.
Thallioxyd: 171 Anm.
Thallisalze: 171 Anm.
Thallium: 170₃.
Thalliumalaun: 171 Anm.
Thalliumglas: 171 Anm.
Thalliumsaures Kalium: 171 Anm.
Thallobromid: 171 Anm.
Thallocarbonat: 171 Anm.
Thallochlorid: 171 Anm.
Thallohydroxyd: 171 Anm., Anw. 278₁.
Thallojodid: 171 Anm.
Thallomagnesiumsulfat: 171 Anm.
Thallooxyd: 171 Anm.
Thalloplatinchlorid: 171 Anm.
Thallophosphate: 171 Anm.
Thallosalze: 171 Anm.
Thallosilicat: 171 Anm.
Thallosulfid: 171 Anm.
Thénard's Blau: 181₁.
Thermen: 50.
Thermochemie: 53 Anm.
Thermometer: 55₂.
Thierkörper: Gehalt an Stickstoff 230.
Thierkohle: 189₁.
Thieröl, brenzliches: 239.
Thiosulfate: 286.
Thomas-Gilchrist's Entphosphorung des Roheisens: 323 Anm.
Thomasschlacke: 136₁.
Thomasschlackenmehl: 324 Anm.
Thon: 177, 184.
Thonerde: 178, Verh. 178₃.
Thordioxyd: 187₂.
Thorerde: 187₂.
Thorit: 169₁, 187₂.
Thorsulfat: 187₂.
Thorium: 187₂.
Thulium: 169₁.
Tinctura Ferri chlorati aetherea: 332₁.
Tinctura Jodi: 311.
Tinkal: 172.
Titan: 186₁.
Titanate: 186₁.
Titanchlorid: 186₁.
Titandioxyd: 186₁.
Titaneisen: 186₁.
Titanmonoxyd: 187 Anm.
Titansäure: 186₁.
Titansesquioxyd: 186₁.
Titansulfate: 187 Anm.
Töpferwaaren: 184₂.
Tomback: 101₁.
Torf: 187, 189₁.
Traubenzucker: Anw. zur Darst. von Cuprooxyd 104, Verh. bei der alkoholischen Gährung 197, Reduction alkalischer Quecksilbercyanidlösung 203.
Treibarbeit: 113 Anm.
Triaden: 19₁.
Tribromphenol: 310₁.
Tridymit: 204, 208.
Trijodwasserstoffsäure: Const. 312₁.
Trikieselsäure: 211, Const. 211₁.
Trinkwasser: 50₃.

Trioxyde der V. Gruppe: Charakteristik 252$_4$.
Trithionsäure: 284 Anm.
Trona: Vork. 87.
Tungstein: 272$_2$.
Turnbull's Blau: Bild. 216$_2$; 330, Verh. gegen Kalilauge 330$_1$.
Turpethum minerale: 161$_4$.
Tusche: 189$_1$.
Typische Elemente: 23, 30.
Typentheorie: 40$_1$.

Ueberbromsäure: Verh. 298, Bild. 310$_1$.
Ueberchlorsäure: Verh. 298, Bild. 306, Untersch. von Chlorsäure 306$_1$, Darst. Eig. 307 f., Hydrat 307$_4$, Verh. gegen Jod 313.
Ueberchlorsaures Kalium: 75.
Ueberjodsäure: Verh. 298, Darst. Eig. 313.
Ueberjodsaures Kalium: 313$_3$.
Uebermangansäure: 318, Darst. Eig. 318$_2$.
Uebermangansäureanhydrid: 318$_2$.
Uebermangansaures Kalium: 317, Bild. 317$_3$, Eig. 318, Oxydationen 318$_3$, Titrationen 319$_1$.
Ueberschwefelsäure: 283$_4$.
Ultramarin: 185, Gewg. 185$_1$.
Umsetzung doppelte: 1$_3$.
Unguentum Hydrargyri: 157.
Unguentum Neapolitanum: 157.
Unterbromigsaure Alkalien: Bild. 310.
Unterchlorige Säure: Darst. aus Chlorkalk 131$_1$, Zers. 131$_2$; 305, Eig. 305$_1$, Umlagerung 307$_1$.
Unterchlorigsaures Calcium: 129 f.
Unterchlorigsaures Kalium: 78$_3$.
Unterjodige Säure: Existenzfähigkeit 313$_1$.
Unterphosphorige Säure: 252$_2$, Const. 253$_3$.
Unterphosphorigsaures Baryum: Bild. 252$_2$.
Unterphosphorigsaures Kalium: Bild. 252.
Unterphosphorsäure: Bild. 59$_2$, 253, Darst. 253$_1$.
Unterphosphorsaures Natrium: 253$_1$.
Untersalpetersäure: 247.
Untersalpetrige Säure: 250, Darst. der Salze 250$_1$.
Unterschwefligsaures Natrium: 94$_1$.
Uran: 37 f., 273$_1$.
Uranchlorür: 273$_1$.
Urangelb: 273$_1$.
Uranglas: 273$_1$.
Uranit: 273$_1$.
Uranochlorid: 273$_1$.
Uranoxyd: 273$_1$.
Uranoxydul: 273$_1$.
Uranpecherz: 273$_1$.
»Uranyl«: 273$_1$.
Uranylnitrat: 273$_1$.
Uranylsalze: 273$_1$.
Urao: Vork. 97.

Valenz: 13, 14$_3$, Wechsel der Valenz 15, Ableitung 18, Periodicität der 19$_1$, 21$_2$, 24$_3$, Wasserstoff-, Halogen-, Sauerstoffwerthigkeit 15 Anm., 30$_1$, Einfluss auf die Eigenschaften der Elemente 318$_1$.
Vanadin: 229$_4$, niedere Oxyde 230 Anm.
Vanadinchloride: 230 Anm.
Vanadinoxychlorid: 230 Anm.
Vanadinpentoxyd: 229$_4$.
Vanadinsaures Blei: 229$_4$.
Vanadintrioxyd: 230 Anm.
Varec: Anw. 310.
Verbindungen: chemische 2, 5, Verbindungsgewichte 9.
Verbindungen, endothermische: 53 Anm.
Verbindungen, exothermische: 53 Anm.
Verbindungen, molekulare: 71$_4$.
Verbrennung: 45$_3$, Definition 192$_1$; 275.
Verdampfungswärme, latente des Wassers: 58.
Vergoldung, galvanische: 123.
Verkohlung: 189$_1$.
Vernickelung: 335.
Versilberung, galvanische: 118.
Verwandtschaft: s. Affinität.
Verwesung: 275.
Verzinnen: 215.

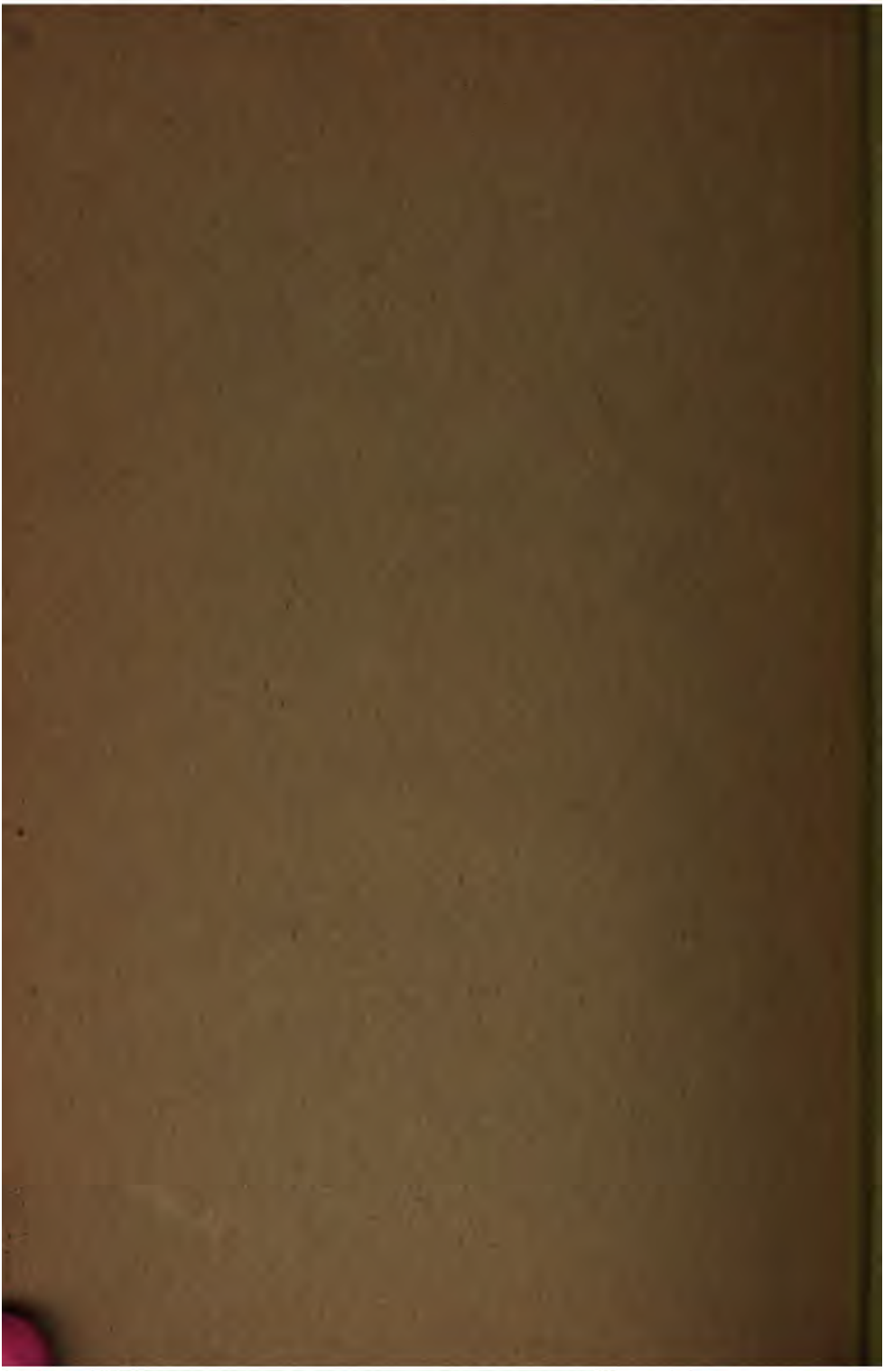
Violettes Ultramarin: 185₁.
Vitriole: Eig. 108₂.
Vitriolmetalle: 108₂, Verh. gegen Ammoniak 109₂.
Vitriolöl: 290, Nordhäuser 292.
Vivianit: 328 Anm.
Volumen, kritisches: 73 Anm.
Volumen, specifisches: 43₁; siehe auch Atom-Volum.

Wachs: Anw. 192₃.
Wackenroder'sche Flüssigkeit: 284 Anm.
Wärme, specifische: 17₂.
Wärmetönung: 53 Anm.
Wässer: 314₁.
Wässer, destillirte: 51₂.
Wasser: Elektrolyse 12, Zus. 12 f., Elektrolyse, Zers. durch Metalle, Bedeutung der Formel H_2O 39 Anm., Bild. 47, Zus. Vork. Eig. 48, natürliche Wässer 49 f., Härte 50, destillirtes 51, Bild. 52, Maximum der Contraction 55, Verdampfung 57₁ u. ₂, Kritischer Druck, kritische Temperatur, kritisches Volum 57₂.
Wasserblei: 272₁.
Wassergas: 194.
Wasserglas: 84₁, 97, Bild. 210.
Wasserstoff: 38 ff., Vork. 38, Darst. 39 f., Eig. 42 ff., Verdichtung 42 f., spec. Gew. 43, Diffusion durch Eisen, Platin, Palladium 44, Verb. mit Palladium, 44₄, 46, quant. Best. 46₂.
Wasserstoffpentasulfid: 135 Anm., 283.
Wasserstoffsuperoxyd: Bild. 39₁.
Wasserstoffsuperoxyd: Bild. Darst. 59, Eig. 60, Const. 61, Bleichkraft 61₁, Reactionen 62, Nachw. 63, Vork. in der Luft 234, Reactionen 278₂, Anw. zum Nachw. von Chromsäure 297.
Wasserstoffsupersulfid: 282.
Wasserstoffverbindungen: s. Hydrüre.
Weinsäure: Const. 75₃, Verhinderung der Reactionen auf Aluminium 179₁, 183, auf Chrom 296₅, Verh. gegen Ammoniak 241, Verhinderung der Eisenhydroxydfällung 332₂.
Weinsaures Ammonium, basisches: Anw. 225₃.
Weinsaures Kalium, saures (Weinstein): 76.
Weinsaures Kalium-Natrium: 76₁.
Weinstein: 76.
Weinsteinöl: 82.
Weissblech: 215.
Weissbleierz: 222.
Weisser Praecipitat: 164.
Weisser Vitriol: 154.
Weldon-Process: 314₃.
Werkblei: 222₂.
Werksilber: 112.
Werkzinn: 214.
Werth, chemischer: siehe Valenz.
Werthigkeit: siehe Valenz.
Wismuth: Nachw. 217₁, Trennung von *Pb* 225₂, Stellung im System 229 f., Vork. Eig. 268 f., Legirungen 269₁, Untersch. von *Sb* 269, Trennungen 270₁, Nachw. [270₂.
Wismuthchlorid: 269₃.
Wismuthglanz: 268.
Wismuthhydroxyd: Reduction durch Stannosatlösung 217₁, 269₂, Verh. gegen Zinnchlorür 270₂.
Wismuthnitrat: 269.
Wismuthnitrat, basisches: 269, Bild.
Wismuthocker: 268. [269₄.
Wismuthoxychlorid: 269₄.
Wismuthoxyd: 269.
Wismuthoxydul: Bild. 217₁, 270, Bild. 270₂.
Wismuthpentoxyd: Verh. gegen Salzsäure 229₃; 270₂.
Wismuthsäure: 270₂.
Wismuthsulfat: 269₃.
Wismuthsulfat, basisches: Bild. 225₂.
Wismuthsulfid: 270, Verh. 270₁.
Wismuthtetroxyd: 270₂.
Witherit: 132₁, 139.
Wolfram: 272₂.
Wolframate: 273 Anm.
Wolframchloride: 273 Anm.
Wolframerz: 272₂.
Wolframsaures Natrium: 273 Anm.

Wolframstahl: 273 Anm.
Wolframtrioxyd: 272₂.
Wollastonit: 136, 211, Verh. gegen Säuren 212.
Wood's Metall: 155₃.
Würfel: 26 Anm.

Xanthophyllit: 188₁.

Ytterbium: 169₁.
Yttrium: 169₁.
Yttrotantalit: 230₁.

Zeolithe: Verh. gegen Säuren 212.
Zersetzungstemperatur: 54₂.
Ziegel: 184₂.
Zimmtöl: Lösl. von Ozon 277.
Zimmtwasser: 52 Anm.
Zincum chloratum: siehe Zinkchlorid
Zincum oxydatum: 152. [153.
Zincum sulfuricum: siehe Zinksulfat 154.
Zink: Verh. gegen verd. Schwefelsäure 40 f., Verh. gegen Kupfersalze 111, Stellung im System 148 f., Verh. gegen Wasser 149, Schmelzp. Siedep. 149₂, Vork. Eig. 150, Verh. gegen Salzsäure 151₁, gegen Salpetersäure 151₃, 152₁, Nachw. 152₃, 154 f., Untersch. von *Co, Ni, Mn* 154₂, Anw. zur Trennung von Zinn u. Antimon
Zinkacetat: Verh. 183₁. [221 f.
Zinkate: 153.
Zinkblech: 150₃.
Zinkblende: 150, Gehalt an Cadmium
Zinkcarbonat: Verh. 149₁. [155.
Zinkcarbonat, basisches: 154, Eig. 154₁.
Zinkcarbonat, normales: 154₂.
Zinkchlorid: 153.
Zinkchloridammoniak: 153₂.
Zinkdampf: Molekulargewicht 150₂.
Zinkhydroxyd: Verh. 149₁, Eig. 153.
Zinknitrat: Bild. 151 f.
Zinkoxyd: Bild. 150₂, Eig. 152.
Zinksalze: Eig. 153₁.
Zinkspath: 150.
Zinkstaub: 150.
Zinksulfat: Lösl. 149₁, Bild. 151, Eig. 154.
Zinksulfatammoniak: 153₂.
Zinksulfid: 154, Verh. 154₃.
Zinksuperoxyd: Eig. 60₁.
Zinkvitriol: 154.
Zinkweiss: 153.
Zinn: Stellung im System 186 f., 212 f., Vork. Darst. Eig. 214 f., Nachw. 216, Untersch. von *As* 218 ₁, Best. 219₃, Verh. gegen Natronlauge 220 Anm., Untersch. von *Sb* 220₂, Trennungen 221₁, Nachw. Untersch. von *Sb* 222.
Zinnamalgam: 158.
Zinnbutter: 219.
Zinnchlorid: 218 f.
Zinnchlorür; Anw. 166, Einw. auf Sublimat 166₂; 215, Lösl. 215₃, Anw. als Reductionsmittel 216, 216₁ u. ₂, Anw. 262.
Zinnchlorwasserstoffsäure: 219₁.
Zinngeschrei: 215.
Zinnmonoxydhydrat: 216 f., Bild. 216₃.
Zinnober: 156, 166.
Zinnoxyd (Zinndioxyd): Bild. 215, Darst. Eig. 220.
Zinnoxydul (Zinnmonoxyd): 213, Darst. Eig. 217.
Zinnoxysulfid, weisses: 221₁.
Zinnsalz: 215.
Zinnsäure: 212, Const. 212₁, Eig. 219, Bild. 219₂.
Zinnsäureanhydrid: 220.
Zinnsaure Salze: Bild. 219 f.
Zinnsaures Natrium: 219₅, 220, 220₁ u. ₂.
Zinnstein: 214.
Zinnsulfid (Zinndisulfid): 221, Lösl. in Aetzalkalien, Verhalten gegen conc. Salpetersäure 221₁.
Zinnsulfür (Zinnmonosulfid): 217, Eig. 218₁ u. ₂.
Zinn-Zinkamalgam: 158.
Zircon: 187₁, 211.
Zirconsäure: 187₁.
Zirconsulfat: 187₁.
Zuckerarten: Verhinderung der Eisenhydroxydfällung 332₂.
Zündmasse: 307₂.
Zustand, kritischer der Materie: 42₄.

Druck von Seitz & Schauer, München.